



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

Simulação Computacional do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) e a influência dos mecanismos de defeitos gerados sobre os processos de dopagem-redução de íons terras-raras

RICARDO DANIEL SOARES SANTOS

São Cristóvão - SE, 28 de fevereiro de 2019.

Simulação Computacional do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) e a influência dos mecanismos de defeitos gerados sobre os processos de dopagem-redução de íons terras-raras

RICARDO DANIEL SOARES SANTOS

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Marcos Vinícius dos S. Rezende

São Cristóvão - SE, 28 de fevereiro de 2019.

Dedico este trabalho especialmente a
minha maravilhosa esposa Élide Cristina
e aos meus filhos Kawan e Kauê Daniel.

SUMÁRIO

Agradecimentos	6
Publicações científicas no período	7
Resumo	9
Abstract	10
Lista de Figuras	11
Lista de Tabelas	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Considerações iniciais	15
1.2 Objetivos	16
1.3 Organização da tese	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Família dos ortofosfatos	19
2.2 Ortofosfatos de lítio LiBPO_4	21
2.2.1 LiBaPO_4	24
2.2.2 LiSrPO_4	26
2.2.3 LiCaPO_4	27
2.3 Elementos terras-raras	28
2.4 Soma da valência de ligação	30
2.5 Simulação computacional	33
2.6 Energia da rede e potenciais interatômicos	35
2.7 Polarizabilidade dos íons	41
2.8 Minimização da energia da rede cristalina	44
2.9 Defeitos na rede cristalina	46
2.10 Cálculo das energias dos defeitos cristalinos	51
3 METODOLOGIA	56
3.1 Simulação dos parâmetros estruturais da família do LiBPO_4	56
3.2 Programa GULP	58
3.3 Parametrização dos Potenciais interatômicos	59

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Simulação estrutural e parametrização dos potenciais de curto alcance para a família do LiBPO_4	62
4.2 Simulação dos defeitos estruturais gerados por íons terras raras no LiBPO_4	72
4.2.1 Energia de solução para os mecanismos de defeitos.....	73
4.3 Processos de dopagens por íons RE^{3+} e RE^{2+} nas estruturas do LiBPO_4	81
4.3.1 Efeitos da dopagem gerados por íons RE^{3+} e RE^{2+} na estrutura do LiBPO_4	82
4.4 Efeito da soma da valência de ligação <i>via</i> mecanismos de defeitos na estrutura do LiCaPO_4	100
4.5 Processos de dopagem –redução dos íons $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ na estrutura do LiBPO_4	104
 5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	 116
5.1 Conclusões	116
5.2 Propostas para futuros trabalhos	119
 REFERÊNCIAS	 120

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por me dá forças suficientes para conseguir passar por todas as dificuldades encontradas ao longo deste caminho.

Agradeço em especial ao prof. Dr. Marcos Vinícius dos S. Rezende pela orientação, aprendizagem, amizade, companheirismo e incentivo desde os tempos de graduação, muito obrigado !

Agradeço em especial a minha esposa Élide Cristina e aos meus filhos Kawan e Kawuê Daniel, pelo imenso apoio durante todos os momentos de dificuldades e também de inspiração.

Agradeço aos colegas mais velhos do grupo de simulação como o Dr. Romel Araújo e o Dr. Jomar Amaral pelo apoio e sinceras amizades ao longo do tempo, por terem me auxiliado e serem companheiros, como também a todos os novos colegas do grupo de pesquisa, e aos demais colegas do DFI pelas amizades contruídas, incentivos e aprendizagens durante as pausas do café.

Agradeço a todos os professores do DFI, em especial ao prof. Dr. André Maurício, prof. Dr. Cláudio Macedo, prof. Dr. Osmar de Souza, prof. Dr. Marcos Couto e ao prof. Dr. Nilson dos Santos pelos grandes momentos de estudos e aprendizagens, a todos muito obrigado !

Agradeço também a todos os colegas de trabalho, que durante os momentos de dificuldades no ambiente escolar me deram apoio e incentivo.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

Artigos relacionado à tese

1. SANTOS, RICARDO DANIEL SOARES; REZENDE, MARCOS VS. **Doping disorder and reduction-doping process in LiSrPO_4** , 2017. PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, v. 19, p. 27731-27738, 2017.
doi: 10.1039/C7CP04566B.
2. SANTOS, RICARDO D.S.; DOS S. REZENDE, MARCOS V. **Eu doping and reduction into barium orthophosphates**. Optical Materials (Amsterdam. Print), v. 58, p. 136-141, 2016. doi:10.1016/j.optmat.2016.03.048
3. SANTOS, RICARDO D. S.; REZENDE, MARCOS V. DOS S. **Atomistic Simulation of Intrinsic Defects and Trivalent and Tetravalent Ion Doping in Hydroxyapatite**. Advances in Condensed Matter Physics (Print), v. 2014, p. 1-8, 2014.
doi: 10.1155/2014/609024.
4. SANTOS, RICARDO D. S.; BARBOSA JUNIOR, G. J; REZENDE, MARCOS V. DOS S. **Effects of defects mechanisms on the reduction –doping and valence states in LiCaPO_4** , 2019. (Em preparação).
5. SANTOS, RICARDO D. S.; SANTOS, PAULO; REZENDE, MARCOS V. DOS S. **Atomistic modeling for Eu doping and reduction of the LiMgPO_4 compound**, 2019. (Em preparação).

Artigos relacionados a outros trabalhos

1. BARBOSA, G.J. ; SOUSA, A.M. ; DE FREITAS, SABRINA M. ; **SANTOS, RICARDO D.S.** ; REZENDE, M.V.DOS S. Investigation of Europium dopant in the orthophosphate KMPO_4 (M= Ba and Sr) compounds. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, v. 130, p. 282-289, 2019.

doi:10.1016/j.jpcs.2019.02.024

2. SANTOS, PAULO C. L.; NETO, OTÁVIO M. ; **SANTOS, RICARDO D. S.** ; DOS S. REZENDE, MARCOS V. Rare Earth Doping and Co-Doping in Lithium Strontium Silicate: A Computational Study. PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS v. 257, p. 1900024, 2019.

doi: 10.1002/pssb.201900024

RESUMO

Materiais fósforos formados à base de ortofosfatos têm sido muito utilizados em diversas aplicações tecnológicas como novas matrizes inorgânicas de especial interesse, tais como, na área médica pode ser utilizada como dispositivos bio –sensores, já na área industrial, é empregada em desenvolvimento de estudos como dispositivos luminescentes. Dentre os diversos fósforos, a família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) apresenta uma estrutura hexagonal com diferentes grupos espaciais, surgindo como matrizes de materiais, que quando dopado por íons terras-raras (RE) apresentam interessantes propriedades de defeitos. Para estudar a incorporação dos dopantes divalentes (RE^{2+}) e trivalentes (RE^{3+}) utilizamos o método da simulação computacional atomística. Na primeira parte, foi obtido novos potenciais de curto alcance que reproduziu a parametrização da rede, como todos os óxidos precursores e os óxidos dopantes. Na sequência, foi estudada a relação entre os comprimentos de ligação das interações $\text{RE}^{3+}\text{-O}^{2-}$ para os parâmetros simulados com relação aos experimentais para toda a família. Na segunda parte, foram estudados os defeitos extrínsecos para a incorporação dos íons dopantes divalentes ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} \text{ e } \text{La}^{3+}$) em todos os sítios do composto. Dos resultados obtidos foi demonstrado que todos os dopantes tendem a ser incorporados nos sítios dos cátions divalentes ($\text{B}^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) do que nos sítios de lítio (Li^+) e fósforo (P^{5+}) sendo os defeitos por vacância de lítio e anti –sítios como os mecanismos de defeitos mais prováveis de ocorrer. Também foi verificado para o LiCaPO_4 através do modelo soma da valência de ligação que a tendência na variação dos comprimentos de ligação e os estados de valência entre os íons $\text{RE}^{3+}\text{-O}^{2-}$ quando incorporados nos sítios de Ca^{2+} apresentaram valores consistentes para os estados de valência em relação aos dados disponíveis na literatura. Por fim, foi estudado o processo de dopagem – redução da valência dos íons Eu ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) aplicado em diferentes condições: atmosferas aberta e com agentes redutores $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{CO}(\text{g})$ por diferentes mecanismos de defeitos. E foi observado que o agente redutor $\text{H}_2(\text{g})$ foi energeticamente mais favorável e que os mecanismos de defeitos envolvendo a atmosfera aberta e com o agente redutor $\text{CO}(\text{g})$ não foram eficientes.

Palavras chaves: Ortofosfatos de lítio; simulação atomística; dopagens de íons terras raras; materiais luminescentes; redução do európio.

ABSTRACT

Phosphorus materials formed from orthophosphates have been widely used in various technological applications such as new inorganic matrices of special interest, such as in the medical field can be used as bio-sensors devices, already in the industrial area, is employed in developing studies as luminescent devices. Among the various phosphors, the family of lithium orthophosphates LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) presents a hexagonal structure with different spatial groups, appearing as matrices of materials, which when doped by rare earth ions (RE) have interesting properties of defects. In order to study the incorporation of the divalent (RE^{2+}) and trivalent (RE^{3+}) dopants we used the atomistic computational simulation method. In the first part, new short-range potentials were obtained that reproduced the network parameterization, like all precursor oxides and dopant oxides. In the sequence, the relationship between the binding lengths of the $\text{RE}^{3+}\text{-O}^{2-}$ interactions for the simulated parameters in relation to the experimental ones for the whole family was studied. In the second part, extrinsic defects were studied for the incorporation of the divalent ($\text{RE}^{2+}=\text{Eu}^{2+}$) and trivalent ($\text{RE}^{3+}=\text{D}^{3+}$, D^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+}) dopant ions at all sites of compound. From the results obtained it was shown that all dopants tend to be incorporated in the sites of divalent cations ($B^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) than in lithium (Li^+) and phosphorous (P^{5+}) sites and the defects by lithium vacancies and anti-site defects are both probable. It was also verified for LiCaPO_4 through the sum of the binding valency that the tendency in the variation of the binding lengths and the valence states between the $\text{RE}^{3+}\text{-O}^{2-}$ ions when incorporated in the Ca^{2+} sites presented values for the valence states in data available in the literature. Finally, it was studied the doping process - reduction of the valence of the Eu ($\text{Eu}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$) ions applied under different conditions: open atmospheres and with reducing agents $\text{H}_2(\text{g})$ and $\text{CO}(\text{g})$ by different defect mechanisms. It was observed that the reducing agent $\text{H}_2(\text{g})$ was energetically more favorable and that the mechanisms of defects involving the open atmosphere and the reducing agent $\text{CO}(\text{g})$ were not efficient.

Keywords: Lithium orthophosphates; atomistic simulation; doping of rare –earth ions; luminescent materials; reduction europium.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura do LiBaPO_4 na fase hexagonal com grupo $P6_3$ ao longo do eixo a- (a) e ao longo do eixo c- (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Ba	25
Figura 2.2: Estrutura do LiSrPO_4 na fase hexagonal com grupo $P6_3$ ao longo do eixo a- (a) e ao longo do eixo c- (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Sr	26
Figura 2.3: Estrutura do LiCaPO_4 na fase hexagonal com grupo $P3_1c$ ao longo do eixo a- (a) e ao longo do eixo c- (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Ca	27
Figura 2.4: Representação do modelo <i>shell-model</i> desenvolvido por Dick e Overhauser	42
Figura 2.5: Representação esquemática das posições dos intersticiais de lítio (Li^+) e oxigênio (O^{2-}) e das formações de vacância dos íons de bário (Ba), fósforo (P) e oxigênio (O) para a estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio –bário	48
Figura 2.6: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais do tipo Frenkel envolvendo as vacâncias e intersticiais de oxigênio (O^{2-}), bário (Ba^{2+}) e fósforo (P^{5+}), presentes na estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio –bário	49
Figura 2.7: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo um defeito extrínseco para o caso da estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio –bário	50
Figura 2.8: Método de aproximação de Mott –Littleton, aplicado para a matriz do LiBaPO_4 .	58
Figura 3.1: Esquema da metodologia aplicada para calcular os tipos de defeitos estruturais	60
Figura 4.1: Energias de solução para incorporação dos íons Eu^{3+} no sítio de Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+} , respectivamente, para a estrutura do LiBaPO_4	84
Figura 4.2: Energias de solução para incorporação dos íons Eu^{2+} no sítio de Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+} , respectivamente, para a estrutura do LiBaPO_4	84
Figura 4.3: Energias de solução para a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios de Li^+ (a), Sr^{2+} (b) e P^{5+} (c), respectivamente, para a estrutura do LiSrPO_4	87

Figura 4.4: Energias de solução para a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios de Li^+ (a), Ca^{2+} (b) e P^{5+} (c), respectivamente, para a estrutura do $LiCaPO_4$	88
Figura 4.5: Energias de solução para a incorporação dos íons RE^{2+} nos sítios de Li^+ , Sr^{2+} e P^{5+} (d), respectivamente, para a estrutura do $LiSrPO_4$	92
Figura 4.6: Energias de solução para a incorporação dos íons RE^{2+} nos sítios de Li^+ , Sr^{2+} e P^{5+} (d), respectivamente, para a estrutura do $LiCaPO_4$	92
Figura 4.7: Energia de solução por defeito <i>via</i> soma da valência de ligação (BVS) para os sítios de Ca^{2+} na estrutura do $LiCaPO_4$	102
Figura 4.8: Energia de solução por defeito para a incorporação da redução do íon Eu nos sítios de Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+} para a estrutura do $LiBaPO_4$	111
Figura 4.9: Energia de solução por defeito para a incorporação da redução do íon Eu nos sítios de Li^+ , Sr^{2+} e P^{5+} para a estrutura do $LiSrPO_4$	111
Figura 4.10: Energia de solução por defeito para a incorporação da redução do íon Eu nos sítios de Li^+ , Ca^{2+} e P^{5+} para a estrutura do $LiCaPO_4$	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Conjunto de potenciais de curto –alcance otimizados para a simulação da estrutura do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	64
Tabela 4.2: Conjunto de potenciais de curto –alcance otimizados para a simulação da estrutura do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	65
Tabela 4.3 Parâmetros do <i>shell –model</i> usados para a família do LiBPO_4	66
Tabela 4.4. Parâmetros de rede calculados e experimentais para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	67
Tabela 4.5 Comparação entre os comprimentos da ligação calculados e experimentais para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	68
Tabela 4.6 Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados para os óxidos precursores e os óxidos dopantes de terras –raras	69
Tabela 4.7: Tipos de mecanismos de defeitos para a incorporação dos íons RE^{3+} na estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	75
Tabela 4.8: Tipos de mecanismos de defeitos para a incorporação dos íons RE^{2+} na estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	76
Tabela 4.9: Energia de formação da rede e por íon (eV) para as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) e para todos os óxidos precursores básicos	77
Tabela 4.10: Energia de formação da rede (eV) para todos os óxidos precursores de terras –raras envolvendo as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	77
Tabela 4.11: Energias de formação da rede (eV) para os tipos de defeitos intrínsecos envolvendo as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	78
Tabela 4.12: Energias de formação da rede (eV) para os tipos de defeitos extrínsecos em cada sítio da rede envolvendo as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	80
Tabela 4.13: Comprimento da ligação (Å) para a estrutura do LiCaPO_4	101
Tabela 4.14: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera aberta para a estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)	106

Tabela 4.15: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera de $H_2(g)$ para a estrutura do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca)	107
Tabela 4.16: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera de $CO(g)$ para a estrutura do $LiCaPO_4$	108
Tabela 4.17: Energias de dissociação, afinidade eletrônica e energias de ionização envolvendo os processos de redução do íon Eu na estrutura do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca)	110

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações iniciais

Os ortofosfatos LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) são compostos que apresentam várias aplicações tecnológicas, pois têm atraído grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos aplicados em células solares, como também em estudos envolvendo múltiplos centros de luminescência que podem ser explorados em sistemas ópticos [1–3]. Estas matrizes de materiais também surgem como compostos que têm ganhado grande respaldo no cenário comercial [4].

A família formada pelo ortofosfato de lítio tem sido atualmente reportada como uma estrutura que apresenta uma performance quanto ao seu ordenamento estrutural, sendo composta por células unitárias hexagonais, e que apresentam grandes modificações na sua fase quando são submetido a mudança de temperatura [5,6].

Uma das principais aplicabilidades estruturais desta família de materiais, estão associada à capacidade destes compostos poderem sofrer diversos tipos de substituições ou dopagens catiônicas por uma gama de íons terras raras, demonstrando que estas incorporações geram efeitos estruturais e importantes aplicações tecnológicas [7–10].

Trabalhos relatados por Puppalwar[11], por exemplo, têm citado que a matriz do LiBaPO_4 dopado com íons de Eu^{3+} apresentam uma intensa emissão na região do vermelho, mostrando que este composto pode ser aplicado em dispositivos LEDs. Os compostos formados por LiBPO_4 ($B = \text{Sr}$ e Ca) quando dopado por íons de Eu e Ce vêm sendo utilizados em campos da saúde como por exemplo, em dispositivos que podem ser aplicados em radiações dosimétricas [12,13]. Por outro lado, Hingwe *et al.* [14] e Sun *et al.* [15] demonstrou o efeito de concentrações de dois íons dopantes Eu^{3+} e Dy^{3+} na aplicação de sistemas ópticos.

Desta forma, é fundamental oferecer melhor compreensão dos fenômenos e propriedades físicas relacionadas a família dos ortofosfatos de lítio. Nesse sentido, a simulação computacional atomística foi utilizada para fazer previsões sobre as propriedades estruturais, como também tem o objetivo de buscar e fornecer importantes informações estruturais que possam auxiliar no entendimento das diversas propriedades físicas da família dos ortofosfatos, e assim, possibilitar o aprimoramento e o desenvolvimento de novos mecanismos tecnológicos.

Nesse contexto, a simulação computacional adotada neste trabalho foi baseada na aplicação de potenciais interatômicos e na minimização da energia da rede da estrutura do material. Esta técnica traz uma ampla possibilidade de vantagens, tais como, a capacidade de analisar a incorporação de um grande número de átomos ou íons quando comparado com outras técnicas computacionais, como também, por ser uma técnica computacional que tem sido reportada por apresentar excelentes resultados nos mais diversos campos tecnológicos.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo específico a obtenção de um novo conjunto de potenciais interatômicos de curto alcance para simular as propriedades de defeitos do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) juntamente com os óxidos precursores para a família do material, como também realizar o estudo de defeitos quando dopados com íons de terras raras trivalentes RE^{3+} e divalentes RE^{2+} . Desta forma, os objetivos gerais deste trabalho, foram:

- (i) Estudar os efeitos das dopagens no ordenamento estrutural através de diferentes mecanismos de defeitos quando dopados por íons terras raras (RE) nos sítios cristalográficos do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca);
- (ii) Estudar o comportamento da valência dos íons RE^{3+} no sítio de Ca^{2+} através do modelo da soma da valência de ligação no LiCaPO_4 ;
- (iii) Estudar processo de redução dos íons de Eu ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) sob a influência de diferentes atmosferas redutoras.

Deste modo, é importante que tais estudos possam trazer uma compreensão sobre o comportamento estrutural envolvendo os processos de dopagens por meio da incorporação dos íons terras raras que surgem devido às interações destes íons com cada matriz do material. Assim, este trabalho proporciona uma maior ampliação do conhecimento sobre as propriedades de defeitos no material, com o propósito de contribuir como uma base teórica que possa servir de progresso para futuras pesquisas.

1.3 Organização da tese

Esta tese está organizada em cinco capítulos tendo iniciada com uma breve introdução sobre os aspectos gerais envolvendo as aplicações sobre as propriedades da família dos ortofosfatos de lítio.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão geral dos principais trabalhos que têm sido reportados sobre a família dos ortofosfatos LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca), trazendo uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos estruturais, suas propriedades e os efeitos de dopagens envolvendo elementos terras raras, e uma abordagem do modelo da soma da valência de ligação. Serão apresentados também os aspectos relacionados aos principais pontos sobre a simulação computacional atomística, introduzindo a teoria do modelo casca-carço, a utilização dos potenciais de curto e longo alcance, a abordagem sobre o efeito da polarizabilidade iônica, como também os cálculos da minimização da energia da rede e as energias dos tipos de defeitos do material.

O Capítulo 3 descreve a metodologia adotada mostrando as etapas essenciais para o desenvolvimento da parametrização dos potenciais interatômicos, como também uma breve abordagem sobre a utilização do programa GULP.

No Capítulo 4 apresentamos os resultados e discussões que foram obtidos durante a realização desta tese, e que foram decorrentes dos estudos realizados sobre os defeitos para toda família do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$, e Ca). Foi relatado a obtenção da simulação de novos conjuntos de potenciais interatômicos de curto alcance para todos os óxidos precursores, como também para toda família do ortofosfato de lítio.

Na sequência, apresentamos os resultados para o estudo da simulação dos defeitos gerados por íons de terras raras (RE) quando incorporados nos ortofosfatos. Como também o cálculo da soma da valência de ligação para os comprimentos das

interações $RE^{3+}-O^{2-}$ no $LiCaPO_4$. E por fim, apresentamos os resultados obtidos para os processos de dopagem-redução do Eu ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$) nas estruturas dos ortofosfatos.

No Capítulo 5 apresentamos as principais conclusões que foram obtidas ao longo do desenvolvimento deste trabalho, como também, as futuras perspectivas que demonstram relevância no prosseguimento do estudo sobre as propriedades físicas que ainda não foram estudadas para a família dos ortofosfatos, buscando auxiliar e contribuir diretamente com o desenvolvimento de estudos e aplicações nos mais diversos campos da ciência.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Família dos Ortofosfatos

Ortofosfatos são excelentes matrizes para aplicação como novos materiais inorgânicos de especial interesse em diversas áreas interdisciplinares da ciência e tecnologia, incluindo a geologia, química, biologia, como também na medicina atuando como sensores bio-análíticos e instalações de bio-imagens [16] devido às suas excelentes propriedades e potenciais aplicações para o uso em muitos dispositivos luminescentes [17–19]. Além disso, é demonstrado que as estruturas cristalinas formadas pelo grupo isolado do PO_4^{3-} apresentam energia de absorção que podem variar entre 7 a 10 eV sendo capaz de absorver eficientemente a energia de fótons decorrentes dos processos de emissão (VUV), como também apresentam uma alta eficiência energética e grande estabilidade estrutural [20,21].

Em especial, os compostos ortofosfatos apresentam sua composição geral descrita por vários tipos de estruturas representadas por $ABPO_4$ ($A = Li, Na$ ou K e $B = Mg, Ca, Sr, Ba$ ou Pb) [19,22–24], em que A e B são íons monovalentes e divalentes, respectivamente. Estes compostos estão inseridos aos membros das matrizes luminescentes dos metais alcalinos, e quanto em comparação ao seu tamanho iônico [25] e estado de valência mais adequados, apresentam-se como compostos pertencentes aos fósforos estruturados das famílias olivinas[26].

Em geral, os ortofosfatos apresentam uma capacidade de exibir uma diversidade estrutural, excelentes propriedades e estabilidade físico-químicas. Atualmente este grupo de matrizes vem sendo extensivamente estudadas sob diferentes tipos estruturas cristalinas [27–30]. Diversas pesquisas têm focado no estudo de uma série de ortofosfatos dopados com íons terras raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}) e que,

neste caso, estes compostos têm apresentado potenciais aplicações em uma gama de materiais e dispositivos luminescentes, como por exemplo, em displays de emissão de luz visível, na tecnologia de fabricação diodos de emissão de luminescência em luz branca (WLED) [30–34], como também na indústria fotovoltaica para o uso de células solares e propriedades de cintilação em várias áreas de detecção [28,29,35]. Chen *et al.*[1], por exemplo, reportou resultados de fotoluminescência (PL) demonstrando que quando a matriz é dopada com íons de Eu^{2+} e Pr^{3+} íons [36] apresenta-se como um conversor solar para uso de células solares a base de silício.

Recentemente, Zhou *et al.* [37] e Yang *et al.* [30] mostraram a dependência das propriedades luminescentes dos íons de Ce^{3+} e do Eu^{3+} e também a dependência da concentração do Ce^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} no KSrPO_4 e a influência da valência nos tipos de dopantes nos processos de mudança de valência dos íons na matriz. Já no trabalho proposto por Weng *et al.* [38], este autor tem mostrado através do processo de síntese que a estrutura do KSrPO_4 quando dopada com várias concentrações de Tb^{3+} tem sido sinterizado usando energia de microondas como fonte de aquecimento.

Pesquisas envolvendo a dopagem de metais de transição também têm sido reportados, no trabalho de Barykina *et al.* [39] em que foi demonstrada a influência do efeito da dopagem e dos níveis de concentração do íon de vanádio (V^{5+}) sobre os processos de luminescência quando aplicado no ortofosfato LiMgPO_4 . Kulig *et al.* [40] também demonstrou que este ortofosfato é aplicado como um material que apresenta luminescência opticamente estimulada (OSL) e também é utilizada como dosímetro de luminescência estimulada (TSL).

Foi demonstrado no trabalho de Li *et al.* [21] que o NaCaPO_4 dopado com íons de Tm^{3+} tem uma capacidade de exibir uma absorção relativamente forte na região próxima de UV de 356 nm e uma emissão azul intensa de 451nm. Já no trabalho de Liang *et al.* [41], foi mostrado os mecanismos de transferência de energia dos íons Tb^{3+} para Eu^{3+} , fazendo com que o NaCaPO_4 seja um candidato potencial em aplicações de sistema de iluminação.

As aplicações dos ortofosfatos não restringem-se apenas às áreas de dispositivos luminescentes, também são reportados resultados sobre estudos teóricos por métodos de simulação atômica realizados com base em uma diversidade de aplicação, tais como, estudo do efeito da tensão de rede, propriedades de transporte de íons, como também a influência da formação de defeitos.

Estas aplicações demonstram que os grupos de ortofosfatos inorgânicos formados pelas estruturas do LiFePO_4 e do NaFePO_4 são matrizes de materiais catódicos que tornam estes candidatos potenciais para o uso de sistemas de baterias de íons de lítio por apresentarem uma boa compatibilidade em sua degradação com o meio ambiente, comercialização de dispositivos para o desenvolvimento de sistemas de energias em alta segurança, como também na utilização de desenvolvimento de pesquisas envolvendo a performance e aplicações para o desempenho de veículos elétricos [36,42–49].

2.2 Ortofosfatos de Lítio

Neste trabalho, foram estudados as famílias dos ortofosfatos de lítio descritos por LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$), e que apresentam uma estrutura hexagonal com diferentes grupos espaciais. A presença dos íons divalentes na estrutura cristalina nesses compostos, é um dos pontos que destacam as características estruturais mais importantes da família desses ortofosfatos.

Devido à grande necessidade de estudos mais específicos para investigar as propriedades de defeitos, tem-se a necessidade de incluir e entender diferentes mecanismos de compensação de carga que são gerados quando os sítios das matrizes dos ortofosfatos são dopados por íons de terras raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}), como também investigar a eficiência dos processos de dopagem –redução da valência dos íons Eu^{3+} para Eu^{2+} , quando realizados sob diferentes atmosferas redutoras.

Materiais fósforos que apresentam largo *band gap*, tais como os compostos ortofosfatos, são interessantes para uma gama de aplicações em luminescência por surgirem por efeito da incorporação de íons dopantes ativadores. Neste sentido diversos estudos dos efeitos sensíveis nas propriedades ópticas dos íons terras –raras vêm sendo realizados na família do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) [6,9–12,18,24,50–53].

No trabalho de Sun *et al.* [54] a matriz do LiBaPO_4 foi objeto de estudo devido as suas propriedades de fotoluminescência (PL), tempo de decaimento e estabilidade térmica da ativação do fósforo com os íons Tb^{3+} e Sm^{3+} que podem ser excitados na região de quase –UV (350-420 nm). Adicionalmente, o trabalho de Lai *et al.* [55] demonstrou que a intensidade da luminescência causada pela emissão de Tm^{3+} depende do nível de concentração do material hospedeiro na razão dada por $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Tm}^{3+}$

fazendo deste material um ótimo composto para ser aplicado em chips de LEDs ultravioleta.

Estudos realizados por Zhang *et al.* [10], tem demonstrado que a emissão de luz branca quando excitado por luz quase ultravioleta proporciona uma transferência de energia entre os íons de Ce^{3+} e Tb^{3+} , como também têm resultados sobre a influência das propriedades termoluminescentes (TL) e luminescentes opticamente estimuladas (OSL) sob processos de irradiação com raios beta. Estas propriedades apresentam luminescência termicamente estáveis e transferência de energia na região de emissão de luz verde, da mesma forma que o efeito da dopagem em níveis de concentrações e morfologias tornam a matriz destes ortofosfatos excelentes candidatos quando aplicados por radiação ionizante [7,56–59].

Outro importante destaque é que quando a matriz do LiCaPO_4 é ativada por Tb^{3+} ocorrem a emissão de luminescência na faixa do verde [53]. Estudos recentes, também têm demonstrado que o $\text{LiCaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ tem sido comparado comercialmente ao sulfato de cálcio $-\text{CaSO}_4$ quando aplicado para o desenvolvimento de biomateriais com alta capacidade osteogênica [60].

Ortofostafatos de lítio quando dopados por íons de Sm^{3+} e Dy^{3+} demonstram resultados que podem ser aplicados em campos de sinterização assistida por micro-ondas, atuando como um catalizador de nucleação e que influenciam no fator da uniformidade da morfologia das partículas. Estas aplicações servem para determinar a maior intensidade na luminescência quando comparados por métodos de sinterização convencional, como também apresentam resultados que demonstram uma alta estabilidade térmica e excelentes propriedades eletroluminescentes [61–65].

Resultados experimentais realizados por medidas de fotoluminescência para o $\text{LiBaPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ [66] mostram duas bandas de emissão em 481 e 574 nm quando excitados a 350 nm. Trabalhos de Hingwe *et al.* [67], Yang *et al.* [68] e Sun *et al.* [15] têm demonstrado que o LiSrPO_4 pode ser eficientemente excitado pela luz UV–vis exibindo na faixa do vermelho (620 nm) para íons de Eu^{3+} e na faixa do azul (483 nm) e na faixa do amarelo (574 nm) para os íons de Dy^{3+} , respectivamente.

Já no caso do LiCaPO_4 , Wan *et al.* [69] demonstrou que este ortofosfato quando ativado com íons de Eu^{2+} possuem uma alta intensidade de emissão de luminescência que pode ser eficientemente excitada por luz ultravioleta na região de 250 a 400 nm, exibindo emissões de luz na região do azul (470 nm), demonstrando que nestes

comprimentos de onda, estas matrizes apresentam uma alta capacidade para serem aplicadas em uma gama de dispositivos ópticos.

Diversas características ópticas, também surgem quando a família dos ortofosfatos de lítio são exploradas por diferentes estados de valência dos íons Eu [37,70–73]. O LiBaPO_4 ativado com íons Eu^{2+} foi inicialmente estudado nos trabalhos de Waite *et al.* [74] e Blasse *et al.* [75]. Já nos trabalhos publicados por Puppallwar e Dhoble [66] e Tu *et al.* [11] reportam um aumento na intensidade de emissão vermelha no LiBaPO_4 dopado com Eu^{3+} . Recentemente, Cao *et al.* [6] demonstrou uma intensa emissão na faixa de diferentes cores quando dopado com níveis de concentração de Eu^{2+} , demonstrando ser um ótimo candidato potencial a matriz luminescente e apresentando excelentes propriedades eletroluminescentes [61–63].

Investigações envolvendo mecanismos e processos de luminescência de longa duração do $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ também têm sido recentemente propostos nos trabalhos de Ju *et al.* [57] e Wang *et al.* [76]. Estes resultados sugerem características que indicam que o LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) quando dopado com íons de Eu^{2+} apresenta-se como um candidato a fósforo exibindo excelentes intensidades de luminescência e que podem ser utilizados em desenvolvimentos de dispositivos em displays [9,11,77–82].

As aplicações das matrizes dos ortofosfatos de lítio, não se limitam apenas às áreas envolvendo dispositivos luminescentes. As propriedades físicas do LiCaPO_4 , tais como, as propriedades elétricas, dielétricas e análise de sua condutividade iônica também foram estudadas por Louati e Guidara [83] demonstrando que esta matriz pode ser utilizada como dispositivo em baterias de lítio. Já no caso do LiBPO_4 (B = Sr e Ca) estes compostos são explorados como um material eficiente para ser utilizado como conversor solar, como também estão relacionados ao desenvolvimento de pesquisas na área médica como matrizes que podem ser aplicadas em campos de radiação dosimétrica [12,13,52,84].

2.2.1 –LiBaPO₄

O LiBaPO₄ tem sido inicialmente relatado nos trabalhos de Elammari *et al.* [85] e Solans *et al.* [86], como um composto isoestrutural do LiKSO₄ por exibir modificações em transições de fases por variação da temperatura e do seu ponto de fusão [87–89]. Recentemente este ortofosfato tem sido citado nos trabalhos de Kim *et al.* [8], Chen *et al.* [1], Puppallwar *et al.* [66] e Wang *et al.* [76], como sendo uma estrutural composta por uma célula unitária hexagonal com grupo espacial P6₃, e com parâmetros de rede de sua matriz dada por $a = b = 5,1230 \text{ \AA}$ e $c = 8,6390 \text{ \AA}$, formado por um fósforo isomorfo do sistema β -SiO₂ [57,90] cuja estrutura depende da relação entre os raios iônicos efetivos dos íons de Li⁺ (0,92 Å) [26] e Ba²⁺ (1,47 Å) [26].

Atualmente, medidas realizadas por difração de raios –X síncrotron (sXRD) e difração de raios –X a alta temperatura (HT –XRD), têm apresentado resultados em que nas temperaturas em torno de 900°C (1173 K) e 1100°C (1373K) ocorre uma transição de fase da estrutural hexagonal para o sistema ortorrômbico, enquanto que a fase trigonal é observada a temperatura ambiente [8].

A estrutura do LiBaPO₄ também é observada na fase monoclínica à temperatura ambiente com parâmetros de rede $a = 5,205 \text{ \AA}$, $b = 8,744 \text{ \AA}$ e $c = 8,636 \text{ \AA}$ [8,66]. Nessa estrutura tem –se que os quatro oxigênios estão dispostos em um grupo de tetraedros de PO₄ e ligados a quatro tetraedros de LiO₄, enquanto que cada tetraedro de LiO₄ está ligado a quatro tetraedros de PO₄, apresentando sítios com um número de coordenação nove e dispostos a uma distância média entre o par de ligação na estrutura trigonal do LiBaPO₄ com 2,81 Å a 2,98 Å para as ligações Ba –O, 1,93 Å a 1,96 Å para as ligações Li –O, e de 1,487Å a 1,494 Å para as ligações P –O [8].

A rede tridimensional compartilha as ligações na proporção de 1:1 entre os tetraedros de LiO₄ e PO₄ que formam canais nas direções entre os eixos a e c em que os íons de Ba²⁺ estão localizados, conforme estão mostradas nas **Figuras 2. 1 (a) -(b)**. Sua composição e os seus sítios estruturais também têm sido amplamente estudados nos mais diversos trabalhos [8,65,91,92].

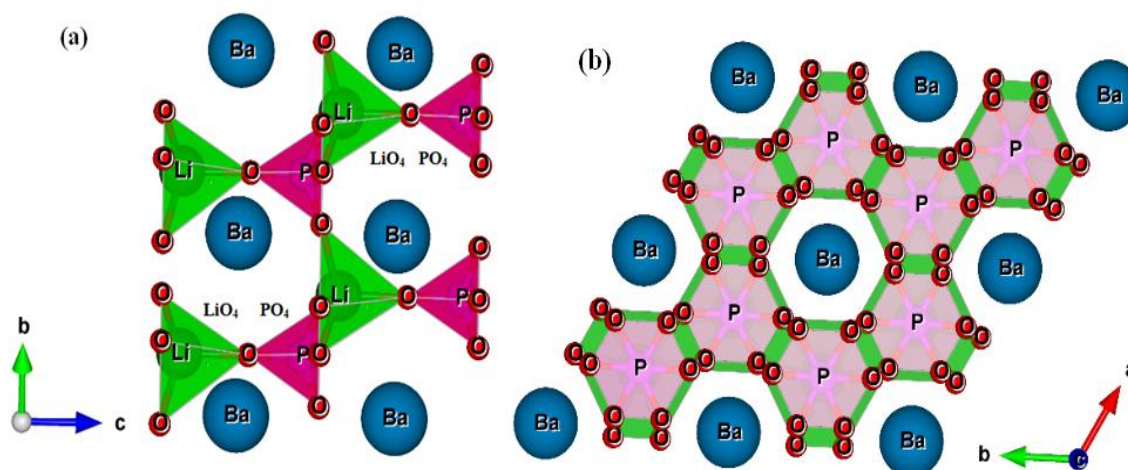


Figura 2.1: Estrutura do LiBaPO_4 na fase hexagonal com grupo P6_3 ao longo do eixo a (a) e ao longo do eixo c (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO_4 e PO_4 entre os sítios de Ba , (representação da estrutura cristalina obtida com o software Powder Cell, e gerado pelo programa Vesta).

2.2.2 –LiSrPO₄

O ortofosfato de lítio –estrôncio (LiSrPO₄) possui uma rede estrutural hexagonal com parâmetros $a = b = 5,0040 \text{ \AA}$ e $c = 24,6320 \text{ \AA}$ pertencente ao grupo espacial P6₃ [93]. Por outro lado, trabalhos de Hingwe *et al.* [67], Palan *et al.* [12] e Wang *et al.* [80] também têm reportado a existência da natureza cristalina para a estrutura monoclinica do LiSrPO₄ com os parâmetros de rede $a = 16,206 \text{ \AA}$, $b = 11,854 \text{ \AA}$ e $c = 13,241 \text{ \AA}$. Já a fase ortorrômica tem sido descrita no trabalho de Tu *et al.* [11].

De acordo com o trabalho de Lin *et al.* [93,94], a estrutura hexagonal é a mais estável, envolvendo a existência de uma célula unitária composta por íons de Sr²⁺ com uma coordenação –7 levemente distorcida, composta por sítios de poliedros de SrO₆, e por grupos de tetraedros de PO₄ e LiO₄ [93], conforme estão representados na **Figura 2.2 (a) –(b)**. Estes sítios estão conectados por pontes de oxigênio que fazem a ligação cruzada entre os átomos de Sr e Li para formar uma estrutura aniônica tridimensional do tipo LiPO₄²⁻ [6,94].

A estrutura do LiSrPO₄ apresenta sítios com um número de coordenação –6 estando dispostos a uma distância média entre o par de ligação na estrutura hexagonal com $2,617 \text{ \AA}$ para as ligações Sr –O, $1,958 \text{ \AA}$ para as ligações Li –O, e de $1,537 \text{ \AA}$ para as ligações P –O, respectivamente [93,95].

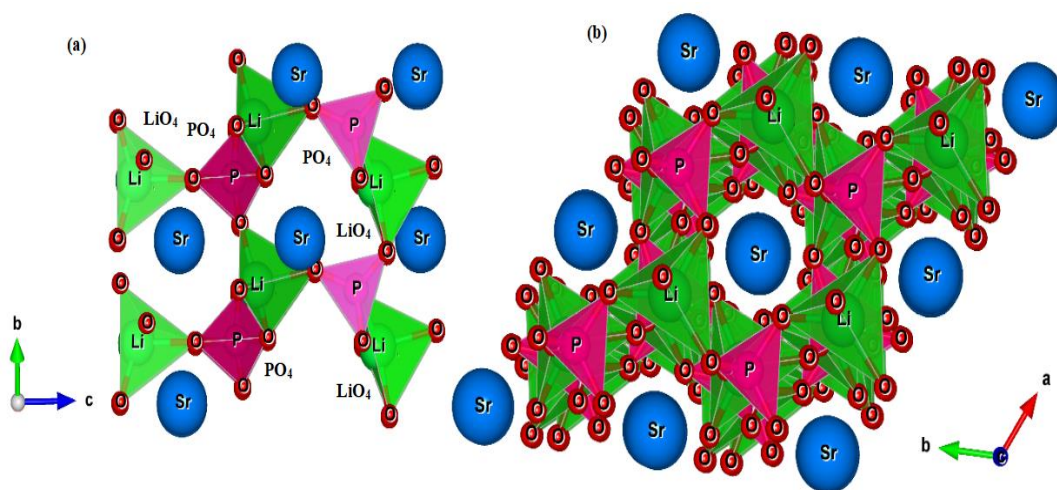


Figura 2.2: Estrutura do LiSrPO₄ na fase hexagonal com grupo P6₃ ao longo do eixo a –(a) e ao longo do eixo c –(b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO₄ e PO₄ entre os sítios de Sr, (representação da estrutura cristalina obtida com o software Powder Cell, e gerado pelo programa Vesta).

2.2.3 –LiCaPO₄

A estrutura do ortofosfato LiCaPO₄ foi inicialmente estudada nos trabalhos de Thilo [96] e Wanmaker *et al.* [97] como um composto pertencente ao grupo das estruturas –olivinas e que posteriormente foi extensamente demonstrado por Lightfool *et al.* [98] como uma estrutura isoestrutural do sulfato descrito pelo composto LiNaSO₄ e que apresenta um sistema na fase hexagonal correspondente ao grupo espacial $P3_1c$ com parâmetros de rede descritos na sua matriz por $a = b = 7,524 \text{ \AA}$ e $c = 9,965 \text{ \AA}$.

Esta estrutura envolve a existência de compartilhamentos entre os vértices de sua rede com uma combinação de sítios de Ca²⁺ e por grupos dos tetraedros de LiO₄ e PO₄, localizados por canais paralelos à direção [0001] da matriz, como ilustrado na **Figura 2.3 (a) –(b)**. Os íons Ca²⁺ formam uma curta ligação de 2,31–2,54 Å em torno dos íons oxigênicos como também estão situados por dois longos canais (2,76 –2,90 Å), completando uma geometria espacial composta por oito átomos distribuídos na sua rede [9].

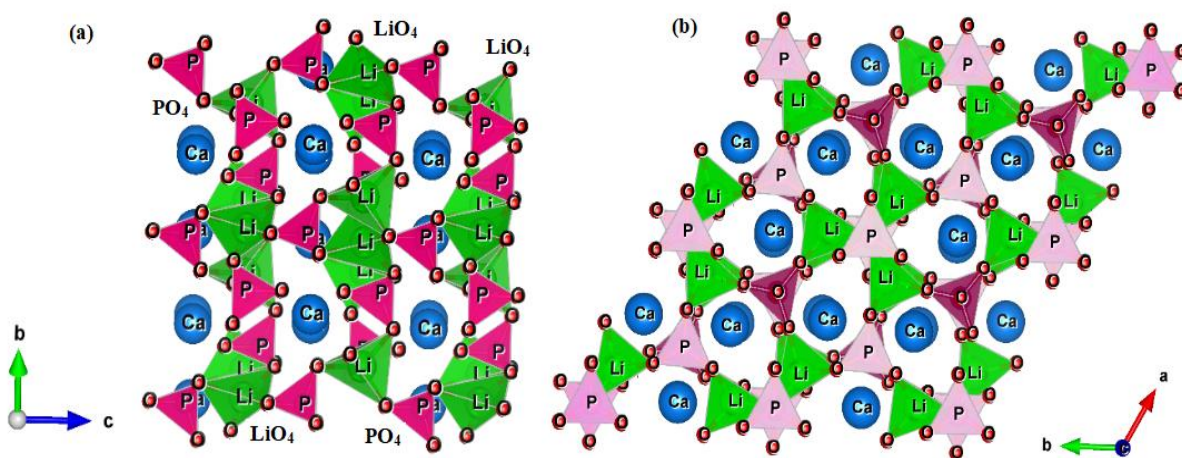


Figura 2.3: Estrutura do LiCaPO₄ na fase hexagonal com grupo $P3_1c$ ao longo do eixo a- (a) e ao longo do eixo c- (b) ilustrando o ordenamento dos grupos tetraedros de LiO₄ e PO₄ entre os sítios de Ca, (representação da estrutura cristalina obtida com o software Powder Cell, e gerado pelo programa Vesta).

2.3 Elementos terras-raras (RE)

Compostos formados por materiais inorgânicos a base de elementos terras –raras (RE) têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisas, sejam por investigações relacionadas ao tratamento envolvendo processos de separação e purificação de óxidos, como também o desenvolvimento de tecnologias relacionadas a novos campos de pesquisas e aplicações de materiais funcionais luminescentes [99–101].

Neste sentido, as estruturas formadas por compostos de ortofosfatos são sistematicamente investigadas quando incorporadas por íons terras raras ativadores, por apresentar uma diversidade de aplicações e dispositivos devido às suas propriedades ópticas. Os íons terras raras em diferentes estados de valência são os elementos mais utilizados na maioria dos processos de dopagens e redução envolvendo matrizes luminescentes [30,80,102].

Os íons terras raras estão organizados em um grupo especial da tabela periódica segundo recomenda a *International Union of Pure and Applied Chemistry* –IUPAC [103], estando dispostos no período dos elementos lantanídeos, correspondendo aos elementos químicos distribuídos entre o lantânio–La ao Lutécio–Lu, incluindo dois elementos que compõe a família III–B, tais como, o Escândio–Sc e o Ítrio–Y [104].

Estes elementos vêm ao longo dos tempos sendo utilizados nas mais diversas aplicações tecnológicas envolvendo o desenvolvimento de pesquisas tanto na área experimental quanto na área teórica, devido às suas propriedades intrínsecas, físicas e químicas, que acabam influenciando na formação do tamanho das partículas, como também na sua morfologia.

Recentemente, os elementos terras raras apresentam uma série de aplicações em diferentes áreas da indústria, tais como, estudos sobre o desenvolvimento de materiais vítreos, cerâmicos e poliméricos. Estes elementos também são empregados na construção de dispositivos bio-luminescentes utilizados em pesquisas nas áreas médicas e farmacêuticas, como também uma gama de dispositivos de emissão de luminescência de longa duração[105–110].

Nos compostos ortofosfatos ativados por íons terras raras, os seus níveis de energias devido às transições eletrônicas dos íons livres dos estados referentes às configurações da subcamada 4f, possuem um preenchimento nos seus níveis de energias semelhante às estruturas eletrônicas das sub-camadas 5d e 6s [111].

O estado de valência mais comum para os elementos terra raras é encontrado no estado trivalente (RE^{3+}) por ser mais estável quanto aos processos a níveis eletrostáticos, como por exemplo, os efeitos associados a camada de valência e sua eletronegatividade.

Recentemente, diversos trabalhos vêm demonstrando resultados para a mudança dos estados de valência dos íons terra raras [24,92,95,112]. Estes íons passam a adquirir estados de valência comparáveis aos níveis de preenchimento de suas configurações eletrônicas: configurações vazias $-f^0$ (Ce^{4+}), semipreenchidas $-f^6$ (Eu^{3+} e Nd^{3+}), $-f^7$ (Eu^{2+}) ou totalmente preenchidas $-f^{14}$ (Yb^{2+}) [113].

Os níveis de energia para os íons terras raras trivalentes (RE^{3+}) podem ser calculados com base no método do operador hamiltoniano efetivo, como também quanto aos aspectos da simetria e do campo cristalino. A parametrização dos níveis de energia causam efeitos nas características luminescentes desses dopantes quando são incorporados em matrizes de compostos hospedeiros [111,114,115].

As interações entre os íons terras raras e os compostos hospedeiros conduzem a um desempenho global de eficiência envolvendo os processos de emissão de luminescência entre as faixas dos espectros de luz. Estas interações têm sido recentemente investigada por cálculos semi –empíricos envolvendo distribuições eletrônicas que induzem ao material a emitir uma diversidade de propriedades, tais como, estados de níveis excitados e persistência luminescentes, como também a formação de bandas estreitas que geram os processos de emissão e absorção de energias em diversas matrizes [116].

Os processos de emissão de luminescência dos íons terras raras em matrizes hospedeiras na sua maior parte, estão relacionadas às transições entre os estados $f-f$. Neste estado, as interações entre os elétrons mais internos e os elétrons da camada $4f$ provocam efeitos de intensidade muito fraca. Em consequência, as suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente em torno do íon de modo que as suas transições ópticas geralmente apresentam bandas muito estreitas de emissão.

Uma outra consequência quanto à transição $f-f$ ser de natureza proibida e de intensidade fraca, é que a excitação direta do lantanídeo no nível excitado $4f$ é praticamente muito pequena e de baixa intensidade de luminescência, resultando em faixas de absorção muito estreitas.

Já as transições ópticas dos estados $4f-5d$ originam bandas muito mais intensas do que a transição do estado $f-f$, de modo que essas bandas são caracterizadas por ser

muito largas devido aos processos de interação que ocorrem entre o campo cristalino sobre os orbitais dos estados 5d. [108].

2.4 Soma da valência de ligação

As condições estruturais dos sítios opticamente ativos nas matrizes cristalinas são fatores importantes para o desenvolvimento e aplicações dos mais diversos métodos de cristalografia, como também são condições necessárias para os processos de síntese e caracterização de materiais envolvendo as famílias de compostos fósforos inorgânicos [117–120].

Modelos empíricos que relacionam estudos envolvendo o comprimento da ligação e a força das ligações químicas em estruturas cristalinas remontam inicialmente aos trabalhos propostos por Bystrom *et al.* [121] e Zachariasen [122] que tiveram como base o princípio da valência eletrostática de Pauling [123].

Na década de 70, os autores Donnay e Allmann [124] desenvolveram um trabalho envolvendo o conceito de valência de ligação –BV aplicado a compostos formados por boratos. Já no trabalho proposto por Brown e Wu [125] foi inicialmente desenvolvido um método empírico para calcular o comprimento da ligação entre a interação de um cátion – oxigênio em uma série de elementos com diferentes estados de valência.

Já o modelo conhecido como soma da valência de ligação (bond valence sums – BVS) foi desenvolvido nos trabalhos de Brown e Altermatt [126] e Brese e O’Keeffe [127], sendo definido como um modelo empírico aperfeiçoado tendo como base os estudos e aplicações da valência de ligação em compostos inorgânicos [121–125]. Este modelo é aplicado como uma base teórica atualmente válida que procura fornecer uma descrição analítica mais prática sobre as propriedades físico –químicas com relação ao ordenamento dos íons na rede, tais como, o comprimento da ligação e o estado de valência dos íons presentes na matriz cristalina.

A valência da ligação (v_{ij}) está relacionada ao comprimento da ligação que ocorrem entre os íons e os seus primeiros vizinhos $i-j$ (d_{ij}), como sendo expressa pelas seguintes equações:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (2.1)$$

$$R_{ij} = b \cdot \ln[V_i / \sum_j e^{(-d_{ij}/b)}] \quad (2.2)$$

em que (V_i) representa a valência total entre os pares de íons. O valor da constante b foi determinado empiricamente como sendo igual a 0.37\AA [126]. Já o parâmetro R_{ij} vêm sendo usado em diversos trabalhos como fator que serve para calcular o comprimento total da ligação entre os íons terras raras e os íons oxigênios da esfera de coordenação [117,126–130].

No trabalho de Kalaji *et al.* [118] o método da soma da valência de ligação (BVS) [126,127] foi utilizado para investigar a composição e as distorções estruturais da rede, como também, a preferência ocupacional do sítio e o efeito em que a redução da valência de ligação causa nos processos ópticos quando aplicado por meio de diferentes atmosferas redutoras envolvendo uma diversidade de grupos de fósforos quando dopados com íons Ce^{3+} .

Diversos trabalhos têm reportado resultados em que a distorção da rede, como também a coexistência de sítios ativos em matrizes de fósforos, são fatores que mostram a relação dessas propriedades físicas com a soma da valência de ligação [18,112,131,132]. Já nos estudos realizados por Denault *et al.* [132] para os ortosilicatos, tem sido demonstrado através de uma combinação entre a análise da caracterização óptica e estrutural em que a correlação entre o comportamento da ligação da estrutura hospedeira, foram calculadas tendo como base o método da soma da valência da ligação (BVS) [126,127] como um fator importante para a identificação da origem da estabilidade térmica da luminescência.

As propriedades luminescentes como também, as características estruturais envolvendo as bandas eletrônicas quando a matriz do fósforo é ativada por íons Mn^{2+} têm sido recentemente investigada por Wu *et al.* [133] que reportam resultados por meio do método computacional com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando a complementação do método da soma de valência de ligação (BVS) [126,127]. Estes resultados servem como uma base de investigação teórica importante para elucidar a ocupação preferencial dos íons Mn^{2+} nos sítios de Li^+ do composto LiMgBO_3 , tornando esta estrutura um candidato potencial a apresentar uma boa estabilidade térmica, como também uma emissão de luminescência na faixa do vermelho profundo, que podem ser amplamente utilizado em fontes de luz e displays,

como por exemplo, em lâmpadas fluorescentes e em diodos emissores de luz branca – WLEDs.

Resultados publicados nos trabalhos de Seto e Brik [134] e Seto e Izawa [135] propõem a caracterização de um novo fósforo $(Y,Ca)_{6+x/3}Si_{11}(N,O)_{21}$ –CYSON que quando dopado com íons Ce^{3+} emitem uma excitação na região do azul. Estes resultados foram propostos tendo como base investigações para cada sítio da matriz do fósforo, que foram realizados através dos cálculos da soma de valência da ligação [126,127], demonstrando novas descobertas sobre a ocupação parcial dos sítios, como também a influência da esfera de coordenação dos ânions ligados aos cátions que compõem a rede da matriz da estrutura cristalina.

Já os estudos realizados por Zhang *et al.* [136] em compostos de fósforos formados pelo aluminato $-CaYAlO_4$ dopado com Eu têm demonstrado que a coexistência e a redução do estado de valência dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} ocorrem usando a abordagem do envolvimento do sítio local da matriz do cristal. No referente estudo, a incorporação de íons Eu nos sítios ativos da matriz foram analisadas por meio da soma da valência de ligação (BVS) [126,127] entre os cátions –oxigênios em torno da rede da matriz.

Outra importante abordagem são os resultados de trabalhos envolvendo a utilização de sistemas eletroquímicos aplicados em materiais de íons de Li^+ [137]. Neste estudo é reportado que os tipos de mecanismos de compensação de cargas e o comprimento da valência de ligação influenciam na determinação microestrutural, como também o efeito que a distorção dos sítios ativos causam na determinação dos parâmetros estruturais quando esta matriz é dopada por íons európio.

2.5 Simulação computacional

Estudos envolvendo a simulação computacional de estruturas de materiais vêm ao longo dos anos sendo reportado como um grande recurso teórico que serve de base para novos estudos envolvendo investigações sobre as propriedades físico –químicas, eletrônicas e estruturais aplicados a uma diversidade de sistemas de diferentes matrizes de compostos [138,139], como também vêm sendo explorado no campo de pesquisas nas áreas médicas e farmacêuticas[140–145].

A aplicação da técnica da simulação computacional de materiais, é atualmente uma área de pesquisa que permite desenvolver diferentes parâmetros de potenciais que podem servir de base teórica para o entendimento das propriedades estruturais, como também pode fornecer uma excelente previsão de dados que possam auxiliar as medidas e os resultados experimentais para uma diversidade de estruturas.

Recentemente, vários métodos de simulação computacional vêm sendo desenvolvidos e aplicados em diferentes linhas de pesquisas envolvendo a atuação de estudos na área da ciência dos materiais e na física do estado –sólido. Nos trabalhos de Feng *et al.* [146] foi utilizado a sistematização da simulação computacional realizada por métodos de Monte Carlo combinada com cálculo envolvendo o ordenamento da rede a nível de concentração de dopagem para estudar a segregação em escala atômica a nível de contornos de grãos e os efeitos do tamanho das partículas em compostos óxidos devido a sua importância em aplicações tecnológicas em dispositivos cerâmicos.

Giri *et al.* [147] tem aplicado o método da simulação clássica de Dinâmica Molecular e cálculos de dinâmica de rede para explorar a redução da condutividade térmica de compostos formados por ligas binárias através das relações de dispersão de fônons com o objetivo de otimizar as técnicas de fabricação e as propriedades de transporte térmico de sistemas de materiais nanoestruturados.

Outro método de simulação computacional bastante utilizado, destacam a simulação a nível da Mecânica Quântica desenvolvido com base na teoria do funcional da densidade (DFT) para estudar desde propriedades físicas aos estudos de defeitos de materiais, tais como, propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas para serem aplicados em dispositivos tecnológicos [148–151].

Em especial, com o desenvolvimento de novas tecnologias em sistemas de suporte de programação e aplicações em uma gama de dispositivos luminescentes. A

simulação computacional atomística de materiais utilizada neste trabalho, torna-se um método de simulação teórica que vem sendo bastante explorado nas mais diversas áreas da física do estado –sólido[138–145], possibilitando a realização de cálculos como também na previsão de propriedades físicas, como por exemplo, cálculos envolvendo constantes elásticas e dielétricas a partir da reprodução de suas estruturas cristalinas, juntamente com desenvolvimento de um conjunto de diversos potenciais interatômicos como bem reportado desde os trabalhos de Catlow *et al.* [152] envolvendo estudos sobre cálculos de energias de interação da rede para uma matriz cristalina [153], adicionados aos trabalhos de Born e Mayer[154] sobre o desenvolvimento e aplicação de potenciais repulsivos de curto –alcance.

Atualmente, não há trabalhos na literatura que reportam resultados com base na simulação atomística envolvendo a aplicação de potenciais interatômicos para estudar as propriedades estruturais, a incorporação de íons terras raras, o ordenamento estrutural envolvendo cálculos da soma da valência de ligação (BVS), como também a redução da valência dos íons Eu através de mecanismos de defeitos para a família de matrizes dos ortofosfatos de lítio.

Dessa forma, utilizamos a simulação computacional atomística para propor novos resultados, e auxiliando de forma direta os resultados experimentais disponíveis nas literaturas. A simulação atomística foi empregada neste trabalho por ser um método de simulação que demonstra uma grande vantagem operacional quanto ao seu menor custo energético computacional quando comparado a outros métodos de simulação computacional.

O desenvolvimento das etapas iniciais deste trabalho, foi realizado com base em estudos bibliográficos sobre as características e propriedades teóricas e experimentais para a família das estruturas dos ortofosfatos de lítio. Na etapa seguinte, definimos a escolha dos modelos e conjunto de potenciais interatômicos que fossem mais adequados e que pudessem descrever de forma satisfatória as propriedades estruturais de interesse.

A maior parte da realização do nosso trabalho, foi para demonstrar a eficácia da escolha para os tipos de potenciais de interação utilizados para calcular a energia da rede e a energia de solução de todas as estruturas envolvidas, como por exemplo, todos os óxidos precursores, juntamente com os parâmetros estruturais experimentais referentes aos tipos de matrizes das estruturas estudadas.

Nos últimos anos, a simulação atomística tem sido aplicada com grande sucesso por uma diversidade de trabalhos que procuram descrever as características e

propriedades físicas teóricas e experimentais para uma gama de matrizes de sólidos inorgânicos[155–159]. Recentemente, importantes trabalhos têm reportado resultados envolvendo esta metodologia computacional, tais como, os estudos das propriedades estruturais da fase ferroelétrica (FE) e paraelétrica (PE), bem como a aplicação dos efeitos da pressão química e da pressão hidrostática na estrutura do h-RMnO₃ [160].

O estudo da simulação atomística também vem sendo expandido para cálculos envolvendo aplicações em outras matrizes cristalinas, por exemplo, a inclusão do cálculo de modelagens de propriedades estruturais do *bulk* de um cristal, e trabalhos que exploram os efeitos da dopagem em compostos. Estes resultados são relatados com base em estudos através de mecanismos de incorporação de defeitos envolvendo os processos de dopagem –redução dos íons Eu em compostos formados de fósforos [92,95,161,162]. Outros trabalhos também reportam resultados envolvendo propriedades e reações de defeitos e transporte de íons [163], estudos de contornos de grãos [164,165], desenvolvimento de cálculos de superfície, efeitos de concentração e propriedades de morfologias [166–169].

2.6 Energia da rede e potenciais interatômicos

O desenvolvimento de estudos envolvendo estruturas cristalinas e suas interações vem ao longo das décadas apresentando uma diversidade de resultados sobre cálculos baseados nas propriedades físico –químicas desses compostos. Neste sentido, as investigações sobre o aspecto estrutural e as forças de interação que mantêm a regularidade da rede das estruturas cristalinas estão diretamente ligadas aos tipos de potenciais interatômicos de interesse e as propriedades específicas de cada matriz.

A obtenção dos parâmetros de potenciais que são utilizados na simulação atomística fazem parte do desenvolvimento inicial dos processos de simulação e buscam descrever e caracterizar as propriedades estruturais, como também está relacionado à análise das energias de interações eletrostáticas envolvendo os tipos de defeitos de uma rede cristalina [170]. A energia da rede envolvendo as células unitárias das estruturas cristalinas iônicas é um processo físico que está relacionada ao grau de estabilidade das distribuições dos íons que compõem a matriz de um cristal, e que ocorre principalmente

devido aos efeitos de interação relativos aos processos eletrostáticos de atração entre os íons de cargas opostas [171].

Para o estudo de um sistema atomístico de estruturas cristalinas, a energia da rede pode ser determinada por uma expansão em série que leva em consideração as interações dos íons com todos os pares de sua vizinhança. Estes resultados têm sido bem reportado no trabalho proposto por Catlow [172], de modo que essas interações podem ser escritas em termos de potenciais interatômicos de dois, três ou quatro corpos, respectivamente, sendo representada da seguinte forma:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \sum_{i,j=1}^n U_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k=1}^n U_3(r_{ijk}) + \sum_{i,j,k,z=1}^n U_4(r_{ijkz}) + \dots \quad (2.3)$$

em que $U_2(r_{ij})$ representam as interações entre as coordenadas de todos os pares de íons i e j ; $U_3(r_{ijk})$ envolvem as interações entre os íons, definida pelos potenciais de três corpos, que representam por exemplo, as propriedades vibracionais para estrutura da rede dos compostos; e a variável $U_4(r_{ijkz})$ representa as interações de potenciais de quatro corpos. Considerando que para a maioria das aproximações de sistemas físicos os termos de ordem superior para a expressão (2.3) sejam desprezados devido ao fato de apresentar uma menor contribuição entre as interações dos íons na rede.

Para as estruturas cristalinas envolvendo materiais que apresentam características principalmente iônicas, o tipo de interação que tem maior influência é a interação do potencial de dois corpos, cuja energia potencial pode ser escrita em função de suas coordenadas, sendo descrita por:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \sum_{i,j=1}^n U_2(r_{ij}), \quad i \neq j \quad (2.4)$$

Devido as características iônicas e a diferença de eletronegatividade entre os tipos de íons envolvidos em cada matriz dos ortofosfatos, foi realizado um estudo com base nos trabalhos propostos por Born *et al.* [154], demonstrando que as interações entre os íons tem sido estabelecida e aplicada com base na descrição do modelo iônico para compostos cristalinos, e que considera a rede cristalina como sendo uma estrutura regular de cristais com íons esfericamente carregados. Dessa forma, a energia da rede

(U_{REDE}) é a energia resultante devido a interação total dos íons que compõem a estrutura cristalina, sendo representada através de dois conjuntos ou tipos de potenciais interatômicos: o potencial de longo alcance, e o potencial de curto alcance. Estes potenciais atuam como funções que dependem das coordenadas envolvendo a distribuição simétrica dos íons na rede e pode ser representada pela expressão:

$$U_{(REDE)}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left[\sum_{ij} \frac{q_i \cdot q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{ij} U(r_{ij}) \right] \quad (2.5)$$

em que (q_i) é a carga efetiva referente ao íon i , e (q_j) a carga efetiva do íon j , sendo (r_{ij}) a distância relativa entre os pares de íons i e j ($i \neq j$), e o termo ϵ_0 a constante de permissividade elétrica do vácuo. Os termos da expressão (2.5) representam respectivamente, as interações que ocorrem entre os pares de íons na rede da matriz da estrutura, definido como sendo a interação de longo –alcance ou potencial de interação de *Coulomb*, e as interações de curto –alcance. Nesta expansão, os casos em que ($i = j$) serão excluídos, pois estão relacionados às interações que ocorrem entre os íons de espécies iônicas iguais.

O potencial de interação de *Coulomb* é definido de acordo com as leis do eletromagnetismo clássico [171], como sendo uma energia potencial eletrostática que atua sobre o sistema e entre os pares dos íons. Este potencial representa a maior contribuição na parcela da energia total de interação da rede e que também se destaca principalmente quando as forças de interação entre os íons ocorrem em compostos cristalinos iônicos devido ao efeito das intensidades entre os tipos de cargas envolvidos no processo.

A aplicação do potencial de interação de *Coulomb* que ocorrem entre os íons i e j da rede tendem a diminuir com o inverso de (r_{ij}) , fazendo com que o número de interações aumentem com a distribuição radial da superfície ocupada pelos íons e os seus primeiros vizinhos, de modo que a densidade da energia eletrostática gerada nessas interações passa a aumentar com a distância. Dessa forma, o processo resultante que ocorre devido a todas as interações entre as cargas dos íons, tornam o cálculo da energia total da rede um fator determinado por uma expansão em termos de uma série envolvendo as interações infinitas e não convergentes.

Um ponto importante para resolver o problema da não convergência da expansão da série, e assim melhorar de forma significativa a qualidade de processamento computacional da energia total da rede, foi aplicado o método de transformação a partir dos trabalhos propostos por Ewald [173], que considera que as interações que ocorrem entre os íons devido a aplicação do potencial divergente (potencial de *Coulomb*) sejam tratadas e expandidas em duas sequências de série convergentes, uma série feita pela expansão das cargas no espaço real e outra série calculada no espaço da rede recíproca, em que ocorrem uma distribuição da densidade de cargas dispostas ondas planas com período proporcional ao da rede recíproca [170], de modo que a carga do íon seja distribuída segundo uma curva de densidade de estados (curva de Gauss) ou distribuição gaussiana.

A distribuição gaussiana é um importante processo que garante uma maior eficácia para a distribuição das cargas dos íons e consequentemente uma satisfatória convergência para a expansão da série envolvendo os potenciais de *Coulomb*, e deste modo, a execução dos cálculos da energia de interação passa a apresentar um menor custo computacional, tornando o processo de simulação, computacionalmente mais vantajoso. Estes resultados foram reportados nos trabalhos propostos por Catlow [152,172] que a partir do método de transformação de Ewald [173] a energia final de interação de *Coulomb* passa a ser representada pela seguinte relação,

$$U_{ij}^{(Coulomb)} = \sum_{ijl} \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ijl}} \right] \cdot \text{erfc}(\eta^{1/2} \cdot r_{ijl}) + \frac{4\pi}{V_C} \cdot \sum_G \left[\frac{e^{(i\vec{G} \cdot \vec{r} - G^2/4\eta^2)}}{G^2} \right] - \frac{q_i \cdot q_j}{2\epsilon_0} \cdot \frac{\eta^{1/2}}{\pi^{3/2}} \quad (2.6)$$

em que o primeiro e o segundo termo da equação (3.4) representam respectivamente, a dependência da energia eletrostática de *Coulomb* em relação às interações das cargas dos íons; o número das células unitárias, a distribuição do volume e a densidade de estados, como também o vetor da rede recíproca \vec{G} , já o terceiro termo representa as correções para os cálculos referentes a distribuições de cargas (distribuições gaussianas).

Considerando a existência de diversos tipos de estudos envolvendo a simulação computacional de estruturas cristalinas envolvendo a aplicação de potenciais interatômicos, como já citado na secção 2.5, tem-se que a escolha destes potenciais deve ser um fator importante, pois representam de forma específica as características físicas

de cada matriz cristalina. Dessa forma, para o estudo envolvendo simulações de materiais que apresentam características iônicas, o tipo de interação de dois corpos (potencial repulsivo de curto alcance) que é mais utilizado para estes sistemas cristalinos, é o potencial interatômico de *Buckingham* [174] que foi demonstrado a partir dos trabalhos propostos por Born e Mayer [154], por ser um tipo de potencial interatômico que melhor retrata os parâmetros estruturais experimentais para uma diversidade de matrizes envolvendo compostos iônicos [92,95,175,176].

A aplicação deste potencial durante o desenvolvimento deste trabalho, está relacionada aos tipos de interações envolvidas entre os pares de íons que ocorrem durante os processos eletrostáticos, e que também garante uma satisfatória precisão computacional e uma confiabilidade para os resultados obtidos por simulação atomística para o caso da família dos ortofosfatos de lítio estudados nesta tese. O potencial de curto alcance usado neste trabalho, representado através do potencial de *Buckingham*[174] sendo expresso pela equação,

$$U(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} \sum_{i > j}^n \left(A_{ij} e^{-r_{ij} / \rho_{ij}} - C \cdot r_{ij}^{-6} \right) \quad (2.7)$$

(*Buckingham*)

em que as variáveis A , ρ e C representam os parâmetros dos potenciais interatômicos que foram ajustados de maneira empírica para cada par de interações íon – íon inseridos na matriz, como ocorrem por exemplo, para as interações entre as ligações Li – O, Ba – O, Sr – O e P – O respectivamente, para as estruturas do ortofosfatos LiBPO_4 (B = Ba, Sr) [92,95].

A importância dos ajustes destes parâmetros são condições importantes para o processo de simulação atomística, pois representam a confiabilidade do método utilizado de modo que as propriedades físicas das estruturas descritas pela família dos ortofosfatos de lítio, que foram estudadas neste trabalho, como por exemplo, os parâmetros estruturais da rede, as constantes elásticas, dielétricas, como também a incorporação de íons terra raras, redução da valência do íon Eu e o comprimento de ligação, apresentem resultados satisfatórios quando comparados com os resultados experimentais encontrados na literatura.

Na equação 2.7, o termo $[U(r_{ij}) = A_{ij}e^{-r_{ij}/\rho_{ij}}]$ apresenta característica de um potencial repulsivo que surge devido à sobreposição das núvens eletrônicas, e que causam o aumento da energia potencial eletrostática do sistema que é decorrente da repulsão envolvidas entre íons i e j ($i \neq j$) [154]. Os parâmetros A e ρ estão respectivamente relacionados com a intensidade da interação que ocorrem entre a distância (r_{ij}) dos pares de íons, e com a distância ou limiar dessa interação. Já o termo final $[U(r_{ij}) = C \cdot r_{ij}^{-6}]$, representa a energia atrativa definida pelo potencial do tipo *Van der Waals* (força de *London*) [177], como um processo eletrostático que está direcionada com a variação do momento de dipolos induzidos, que são tratados como interações de segunda ordem, e que decresce, não por uma expansão exponencial, mas, por uma energia eletrostática negativa proporcional a ordem de $(\sim 1/r^6)$, uma vez que tem seu início desde o estado fundamental.

Outro ponto importante é que dependendo do tipo de estrutura a ser analisada, este tipo de potencial também pode apresentar certo grau de contribuição de caráter covalente, devido às forças eletrostáticas responsáveis pela formação das ligações que ocorrem entre os íons de espécies químicas diferentes. O parâmetro C é utilizado para simular o coeficiente da energia de dispersão para o par de íons i e j [178] e a intensidade da magnitude com que os íons mais próximos interajam com os íons de sua vizinhança. Neste trabalho, a polarizabilidade dos íons que ocorrem devido a forte interação entre $O^{2-} - O^{2-}$ foram usadas com base nos trabalhos determinados por Lewis e Catlow [179].

2.7 Polarizabilidade dos íons

A estrutura de um sólido cristalino iônico apresenta uma interação eletrostática entre os átomos na rede como condições essenciais para estudar as propriedades físicas, estruturais e de defeitos. Dessa forma, a aplicação dos potenciais interatômicos de *Coulomb* (longo –alcance) como os potenciais de *Buckingham* (curto –alcance) utilizados para calcular a energia total da rede, acabam por não reproduzir de forma satisfatória tais propriedades, isso acontece porque na maioria dos casos o resultado da ação para o efeito da polarizabilidade como também as interações de segunda ordem que decaem em ($1/r^6$) da energia eletrostática dos íons que estão presentes na rede e não são considerados ou são praticamente desprezíveis.

Na busca de uma melhor reprodução teórica para os parâmetros estruturais experimentais e as propriedades de defeitos, este trabalho apresenta resultados sobre a investigação computacional sistemática envolvendo os processos de dopagem –redução estrutural que ocorrem na família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca).

Neste sentido, a aplicação da técnica da simulação atomística implementada neste trabalho, é descrita por um modelo teórico denominado de casca –caroço (*shell – model*) que descreve de forma simples e efetiva os efeitos da polarização dos íons (polarização iônica) para os íons de oxigênio que estão presentes na matriz cristalina da família dos ortofosfatos. O modelo casca –caroço, é um modelo teórico eficaz para as investigações de estruturas cristalinas e envolvendo os processos de simulação atomística das propriedades físicas para as matrizes de compostos cerâmicos que ocorrem devido à distorção da nuvem eletrônica quando uma estrutura cristalina é submetida a aplicação da intensidade de um campo elétrico em torno do núcleo dos íons pertencentes a rede.

Este modelo foi desenvolvido originalmente a partir dos trabalhos propostos por Dick e Overhauser [180], sendo descrito por um sistema mecânico em que cada íon da rede é representado por um núcleo maciço e condensado em uma região denominada de caroço (*core*) de carga X representando às interações entre o núcleo e os elétrons centrais. O *core* é conectado a uma casca (*shell*) sem massa e de carga Y que representa a distribuição da nuvem eletrônica (elétrons de valência) que são sensíveis aos efeitos da intensidade de aplicação do campo elétrico.

As interações que ocorrem entre a casca são normalmente tratadas *via* um potencial de curto –alcance (interação de *Buckingham*), enquanto que as interações entre o *core* e o *shell* são restritas e representadas por uma função potencial com constante de mola k , sendo representada por,

$$U(r_i) = \frac{1}{2} k d_i^2 \quad (2.8)$$

Neste modelo, a casca e o caroço estão conectados por um sistema harmônico (sistema massa –mola) com uma mola sem massa, de modo que, a carga total (integral) do íon representa o resultado das interações relacionadas a carga formal da casca (Y) e a carga formal do caroço X ($X+Y$).

A **Figura 2.4** ilustra de forma esquemática a representação do modelo casca – caroço com a inserção da polarizabilidade dos íons (α) que atua devido a ação de uma força de extensão associada a uma força harmônica que depende linearmente da coordenada d_i , representando o deslocamento relativo da densidade eletrônica entre as interações envolvidas entre a casca e o caroço para a valência dos íons i .

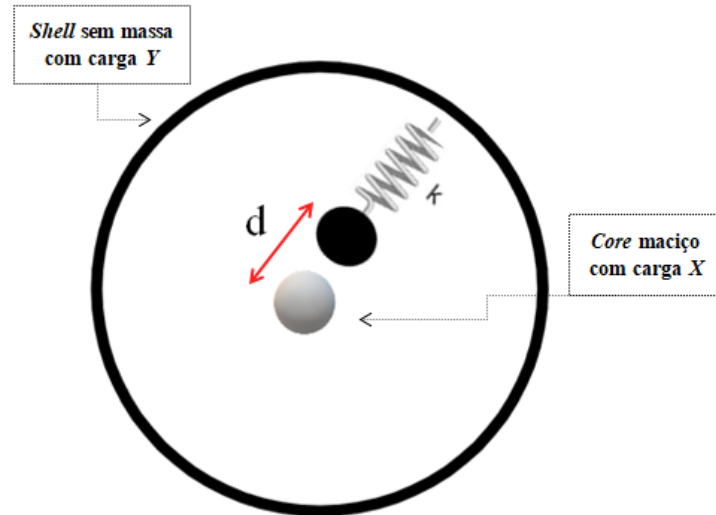


Figura 2.4: Representação do modelo *shell –model* desenvolvido por Dick e Overhauser [180]. As variáveis X e Y representam a carga do *core* e a carga do *shell*, respectivamente e k representa a constante elástica da mola.

As forças decorrentes dos processos eletrostáticos entre a casca e caroço são equilibradas por interações que atuam a curto –alcance e por forças de polarização, que surgem devido a formação de dipolos elétricos, em que a energia potencial que ocorre no processo é ocasionada pelo deslocamento relativo entre a casca e o caroço, e então comparada a energia de distensão sofrida pela deformação da mola (energia potencial elástica), de modo que a polarizabilidade do íon é um efeito que depende unicamente do ambiente do íon presente na rede da estrutura.

Essa interação faz com que o íon de oxigênio (O^{2-}) seja abrangido por novas interações de dois corpos, de modo que a interação de curto –alcance seja considerada em relação à região da casca. Estes processos eletrostáticos são demonstrados pela razão de que as interações envolvidas pelos elétrons da região da casca, são mais sensíveis às mudanças das intensidades de aplicação do campo eletrostático local, que ocorrem devido a uma nova organização dos íons da rede com relação aos seus primeiros vizinhos. A polarizabilidade do íon pode ser expressa pela seguinte relação,

$$\alpha = Y^2/k \quad (2.9)$$

De acordo com a equação 3.7, a carga Y da casca e a constante de elasticidade da mola k são parâmetros determinados empiricamente por ajuste das constantes dielétricas, constantes elásticas ou das propriedades de fônons presentes para cada íon de uma estrutura cristalina. Diversos trabalhos têm reportado a polarizabilidade do íon como sendo responsável pela capacidade do modelo *shell model* descrever com grande eficiência as propriedades físicas de uma estrutura iônica, como também, as energias de formação para a criação de uma diversidade de defeitos estururais presentes em diferentes tipos de compostos [148,160,168,181].

2.8 Minimização da energia da rede cristalina

No estudo da simulação computacional atômica aplicada a materiais, o procedimento da minimização da energia da rede são fatores fundamentais que servem de base para a determinação dos cálculos das propriedades físicas relacionadas aos parâmetros de rede, como também para os cálculos da energia de formação e energia de solução para os mais diversos tipos de defeitos estruturais presentes nas matrizes cristalinas.

Neste sentido, a energia da rede de uma estrutura cristalina pode ser determinada por todas as energias de interação envolvida nos processos eletrostáticos determinados pelo conjunto de potenciais interatômicos de *Coulomb* e o de *Buckingham* que ocorrem em relação às posições dos íons i e j que compõem a rede da estrutura iônica e como já bem relatado na **equação 2.5** da **seção 2.6**.

No âmbito operacional relacionado a obtenção da energia da rede de uma estrutura cristalina, alguns passos fundamentais devem ser realizados a fim de encontrarmos a otimização da rede do cristal, tais como, uma estrutura cujos parâmetros de rede, as posições dos íons e as propriedades físicas apresentem uma condição de estabilidade, ou seja, uma situação de equilíbrio estável, de modo que a soma de todas as forças internas de interação que atuam sobre o sistema devem ser nulas, e assim, a energia potencial total do sistema tenderá a atingir um estado de mínimo.

Dessa forma, o desenvolvimento inicial desses procedimentos busca a obtenção de uma estrutura cristalina que apresente uma energia mínima que surge quando os parâmetros dos potenciais de interação sejam ajustados de forma eficiente ao ponto de reproduzir de forma satisfatória a estrutura cristalina teórica mais próxima quando comparado com a estrutura experimental. Assim, a $\left[\partial U_{(rede)} / \partial r = 0 \right]$, de modo que as forças decorrentes das interações que atuam sobre todos os íons da rede tendem a ser nulas. Este tipo de efeito físico que ocorre após o estado mínimo de energia, é bem definido na literatura como sendo a relaxação de uma rede cristalina [182,183].

Para a determinação do estado de mínimo da energia da rede de uma estrutura cristalina, algumas condições físicas devem ser impostas ao processo de iteração computacional, como por exemplo, para que o cálculo da minimização da energia da rede possa ser realizada, uma condição pode ser em manter o volume da célula unitária

constante, pois este processo consiste em manter que os parâmetros de rede da estrutura sejam fixados. Uma outra condição, é quando realizada a pressão constante, neste caso, tanto os vetores que compõem a rede cristalina quanto às coordenadas dos íons da rede são ajustados a fim de diminuir as forças internas entre os íons na célula unitária de uma matriz cristalina.

A simulação atomística realizada para a família das estruturas dos ortofosfatos de lítio, teve como base o cálculo da minimização da energia da rede a pressão constante, por ser considerado uma característica estrutural específica para esta família de compostos cristalinos. E neste caso, aplicamos o método computacional *Newton – Raphson* [183], em que o cálculo da minimização da energia da rede leva em consideração as posições dos íons na rede, e pode ser realizada com base na expansão dos termos da série de *Taylor* até a ordem da segunda derivada, dada pela seguinte expressão:

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U(x)}{\partial x}(\delta x) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}(\delta x)^2 \quad (2.10)$$

em que, $U(x + \delta x)$ representa as novas energias da rede para as coordenadas dos íons, de forma que as primeiras derivadas podem ser calculadas em função do vetor gradiente $\left(g = \partial U(x)/\partial x\right)$, já o termo seguinte, representa a matriz que demonstra a expansão para as derivadas de segunda ordem referente aos termos da energia em relação a posição x para os íons da rede, que é definida pela matriz *Hessiana* $\left(H = \partial^2 U(x)/\partial x^2\right)$. O cálculo da dinâmica das vibrações para as estruturas cristalinas podem ser expandidas por aproximações harmônicas simples até os termos de segunda ordem. Considerando os casos em que o grau de vibração da dinâmica da rede seja otimizada para maiores extensões.

Os termos de ordem superior para o caso da equação 2.10 podem ser desprezados, e fazendo a derivada da energia em função de sua coordenada tender a ser nula, ou seja, podendo ser expandida para um estado de condição de equilíbrio $\left(\partial U(x)/\partial \delta x = 0\right)$, condição esta, em que a variação de energia da rede passa a está

descrita de acordo com o vetor deslocamento dos íons ($\vec{\delta}$) em torno dos seus primeiros vizinhos. Estes fatores são fundamentais, pois a partir dessas condições permite determinar uma possível avaliação para o vetor (δx), descrita pela equação 3.9, em que o termo (H^{-1}) é definido como sendo a inversa da matriz *Hessiana* (H).

$$\vec{\delta}x = -(\vec{g}).H^{-1} \quad (2.11)$$

Dessa forma, a minimização da energia da rede é computada por processos que ocorrem por diversas iterações, de forma que as interações harmônicas que atuam sobre todos os íons da rede estejam condicionados a um ponto de mínimo, como sendo um ponto importante que relaciona os parâmetros de rede da estrutura experimental com os parâmetros de rede da estrutura otimizada.

2.9 Defeitos na rede cristalina

As redes das estruturas cristalinas são largamente compostas por arranjos periódicos e regulares de cristais perfeitos, que se destacam por apresentar características e propriedades bem definidas [184]. Contudo, é conhecido que tais estruturas são verificadas tanto de forma teórica quanto de forma experimental por não exibirem uma rede perfeita, pois podem apresentar uma diversidade de defeitos ou imperfeições estruturais que estão presentes em diferentes matrizes. Vários estudos reportam que estas imperfeições modificam de forma direta ou indireta as propriedades físicas dos compostos cristalinos, tais como, os parâmetros de rede, as posições dos íons na rede, como também as propriedades de luminescência que são propriedades físicas que surgem quando a rede cristalina é distorcida por íons internos ou externos nas matrizes dos materiais [184–186].

As distorções estruturais são ocasionadas pelos diferentes tipos de defeitos que tornam as matrizes dos materiais, candidatos potenciais a aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas da ciência [151,162,163,166,187]. Quanto aos diferentes tipos de defeitos existentes nas matrizes cristalinas, podemos citar os defeitos pontuais, que são imperfeições ocasionadas por defeitos isolados, sem dimensionalidade estrutural

significativa e podem ser classificados em defeitos intrínsecos e extrínsecos. Mas, além dos defeitos estruturais, também existem uma outra classe de defeitos definidos como distorções eletrônicas, como por exemplo, as desordens estruturais formadas por excesso de elétrons (e^-), falta de elétrons ou buracos (h^+), como também a formação de pares de espécies elétrons –buracos presentes em estruturas de óxidos de perovskitas[188,189].

Entretanto, para os ortofosfatos de lítio os defeitos pontuais são dominantes, pois formam a base para os diferentes tipos de mecanismos de defeitos estruturais que serão aplicados neste trabalho.

Dessa forma, os defeitos intrínsecos são defeitos que envolvem unicamente os íons que constituem a rede cristalina, como por exemplo, os defeitos formados por vacâncias, que são defeitos constituídos por vazios pontuais que surgem devido à ausência de íons, e que podem ser originados por imperfeições ocasionadas por mudança de estado físico ou por uma perturbação ou alterações dos íons na rede cristalina [170,185].

Outros tipos de defeitos intrínsecos, que também podem ser criados na matriz dos materiais, são os defeitos intersticiais e os anti –sítios. Os defeitos intersticiais são imperfeições originadas por íons que compõem as posições irregulares da rede e que estão localizados em diferentes sítios dos compostos cristalinos, fazendo com que ocorra uma distorção local no retículo cristalino decorrente do aumento ou contração do volume da rede. Já os defeitos anti –sítios são imperfeições estruturais geradas pela mudança na posição de um íon substituído na rede, quando originalmente ocupado por outros diferentes tipos de íons que já se encontram na rede da matriz cristalina [184].

A **Figura 2.5**, representa de forma ilustrativa com base na notação de Kroger – Vink [190] a presença dos defeitos estruturais gerados por vacâncias de Ba (V_{Ba}''), vacâncias de P (V_P'''), vacâncias de O ($V_O^{\bullet\bullet}$) e dos intersticiais de O (O_i'') e intersticiais de Li (Li_i^\bullet) para a matriz hexagonal do ortofosfato de lítio –bário (LiBaPO₄).

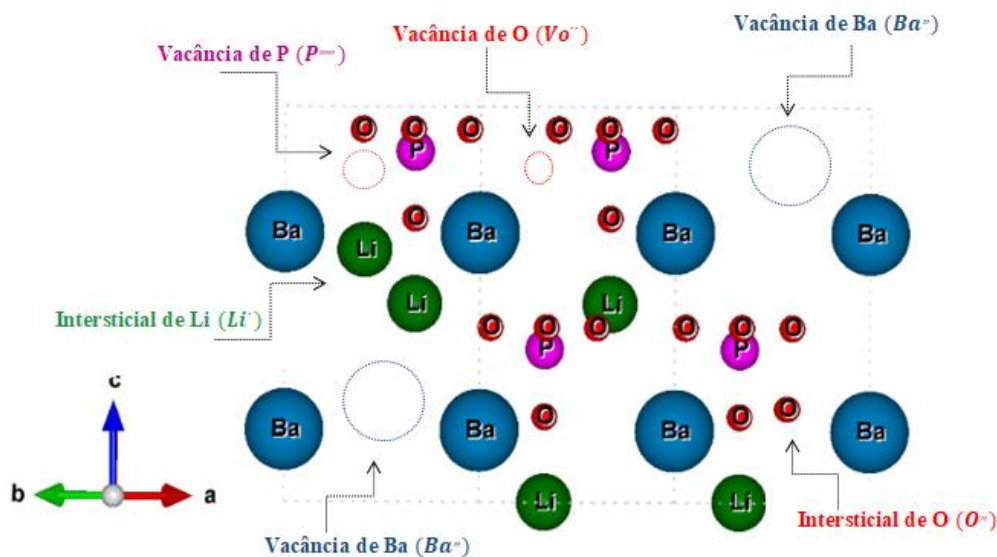


Figura 2.5: Representação esquemática das posições dos interstícios de lítio (Li^+) e oxigênio ($\text{O}^{\bullet\bullet}$) e das formações de vacância dos íons bário (Ba^{2+}), fósforo (P^{5+}) e oxigênio (O^{2-}) para a estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio-bário (LiBaPO_4), gerado pelo programa Vesta.

Como outra uma extensão para os diferentes tipos de defeitos pontuais que estão presentes em diversas matrizes cristalinas iônicas ou semi-iônicas, que são os defeitos estruturais do tipo Frenkel e Schottky, que são formados pela combinação dos defeitos pontuais básicos, estes tipos de defeitos são gerados por uma reorganização dos íons em novas posições na rede na matriz do composto [170]. Estes tipos de pares de defeitos são representados por diferentes mecanismos de transportes de distribuição de cargas e da massa das espécies de cargas presentes na estrutura.

Os defeitos Frenkel, são classificados em Frenkel catiônico e aniônico, e são imperfeições estruturais nos quais os íons são retirados de uma posição definida na rede para uma nova posição localizada no sítio intersticial da estrutura. Já os defeitos Schottky, são defeitos formados por vacâncias das espécies iônicas, ou seja são defeitos que mantêm a sua massa constante, e apresentam uma variação estrutural entre a sua densidade e o volume ocupado por íons na rede cristalina [170]. De forma esquemática, a **Figura 2.6** ilustra os tipos de defeitos Frenkel, que ocorrem para o caso dos defeitos presentes na estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio-bário (LiBaPO_4).

Estes pares de defeitos apresentam uma carga de interação eletrostática resultante igual a zero, devido ao fato de ser formado por uma vacância e um intersticial da mesma espécie do íon, ou seja, pares de defeitos de cargas opostas, e que recentemente vem sendo demonstrado por uma diversidade de trabalhos [175,191–193].

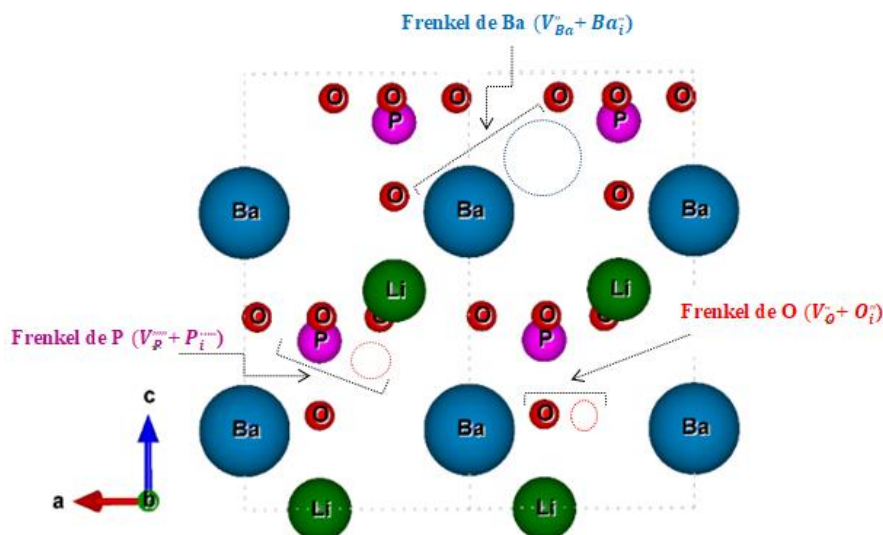


Figura 2.6: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais do tipo Frenkel envolvendo as vacâncias e interstícios de oxigênio (O^{2-}), bário (Ba^{2+}) e fósforo (P^{5+}), presentes na estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio –bário ($LiBaPO_4$), gerado pelo programa Vesta.

De forma geral, para todos os mecanismos envolvendo os diferentes tipos de defeitos estruturais relatados nesta seção, um importante fator que tem que ser levado em consideração, é o fato de que as espécies catiônicas e aniônicas relacionadas na formação dos defeitos, apresentam em sua estrutura uma característica física em manter a tendência de neutralizar todas as cargas envolvidas no processo de interação eletrostática, devido à diferença de eletronegatividade presente na interação. Os mecanismos para os diversos tipos de defeitos existentes neste trabalho, foram descritos com base nas notações de Kroger –vink[190], e serão demonstrados com mais detalhes na seção de resultados.

Os defeitos extrínsecos também são conhecidos como defeitos substitucionais, como sendo incorporações que ocorrem quando diferentes íons com propriedades e características físico –químicas diversas, são adicionados aos íons pertencentes a rede regular. Estes novos íons são definidos como íons dopantes ou íons substitucionais, e quando são inseridos na rede acabam por alterar de algum modo, a forma estrutural da matriz cristalina, devido a uma nova desordem estrutural que é ocasionada pela diferença entre os raios iônicos [25] como também entre a valência dos íons pertencentes na rede com relação aos íons dopantes, ou seja, quanto mais próximo for a relação de semelhança entre os raios iônicos dos íons [25] que são incorporados na rede da matriz com os íons pertencentes aos sítios substitucionais, menor será a energia de formação necessária

para distorcer a rede regular próxima ao surgimento do defeito, e assim, este defeito extrínseco será mais provável de ocorrer.

A **Figura 2.7**, reporta uma representação para o caso dos defeitos extrínsecos incorporados por um íon dopante na matriz do ortofosfato de lítio –bário (LiBaPO_4).

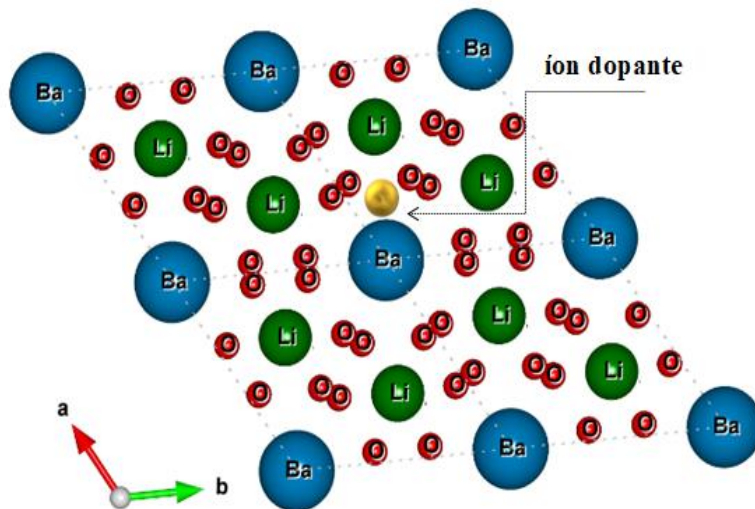


Figura 2.7: Representação esquemática para os pares de defeitos estruturais, contendo um defeito extrínseco para o caso da estrutura hexagonal do ortofosfato de lítio –bário (LiBaPO_4), gerado pelo programa Vesta.

Os defeitos extrínsecos são classificados em defeitos isovalentes e aliovalentes. As substituições isovalentes, são incorporações que ocorrem quando um íon dopante apresenta o mesmo estado de valência com relação a valência do íon presente na rede da estrutura, como ocorre por exemplo, no caso da incorporação de um íon terra –rara divalente (Eu^{2+}), substitui um íon de bário (Ba^{2+}) na rede da estrutura do LiBaPO_4 [76,92]. Os defeitos aliovalentes são defeitos substitucionais em que os íons dopantes e os íons da matriz apresentam diferentes estados de valência como também uma relação de diferença entre os raios iônicos das espécies envolvidas no processo de incorporação. Neste caso, podemos citar a incorporação de um íon terra –rara trivalente (Eu^{3+}), que substitui um íon de bário (Ba^{2+}) na rede da estrutura do LiBaPO_4 [92].

Para o caso dos defeitos isovalentes, as incorporações que ocorrem na rede da estrutura são envolvidas por mecanismos de reações de estado sólido em que não necessitam de compensação de cargas. Mas, para os processos de incorporações aliovalentes, estes por sua vez, ocorrem por uma substituição do íon dopante através de mecanismos de compensações de cargas, já que os íons dopantes podem apresentar um excesso ou uma deficiência de cargas [76,92].

Os tipos de defeitos que podem ocorrer na rede dos sólidos cristalinos podem ser descritos por mecanismos de reação de estado sólido, e serão a base de estudo através da simulação atomística de materiais aplicado neste trabalho. A obtenção da energia de solução para os processos de incorporação é um fator muito importante, sendo calculada pela energia de formação resultante do balanço de cargas para os defeitos de cada espécie envolvida no sistema.

Recentemente, diversos trabalhos vêm reportando uma gama de aplicações envolvendo estudos de defeitos estruturais que podem ocorrer para diferentes matrizes cristalinas [22,37,92,95,175,176,194].

2.10 Cálculo das energias dos defeitos cristalinos

Os cálculos das energias dos defeitos criados em matrizes cristalinas, seguem um tipo de desenvolvimento além do que são estabelecidos para os cálculos das redes cristalinas regulares. Esta diferença está relacionada aos fatores, como por exemplo, as forças de interação que levam em conta a relaxação da rede em torno da região defeituosa (região do defeito), tais como, a mudança de simetria da rede, e as características estruturais de cada matriz. A energia decorrente dos processos de incorporação, promovem novas posições para os íons da rede de modo que esta nova organização estrutural seja verificada por meio de diversos cálculos iterativos do ponto de vista computacional, até que a energia final seja minimizada pela relaxação que os íons da rede sentem em torno da região do defeito.

Esse efeito estrutural é bem relatado para materiais que apresentam interações de caráter iônico, em que a região defeituosa é tratada por potenciais eletrostáticos de longo –alcance. Deste modo, o cálculo das energias dos defeitos para estruturas cristalinas, ou seja, a relaxação da rede sobre os defeitos pontuais tem sido bem reportado pelo método de aproximação de Mott –Litteton [195], também conhecido como estratégia das duas regiões.

A implementação deste método consiste em fragmentar a rede cristalina em torno da região do defeito em duas regiões esféricas e concêntricas, de modo que a região I é a região mais próxima a região do defeito, e que dependendo do raio de varredura da região defeituosa pode-se obter uma quantidade maior dos íons que

compõem a rede. A região II é delimitada por uma região mais ampla com relação à região em que é localizado o defeito, sendo subdividida em mais duas regiões, uma região II (a) e a outra região II (b), essa subdivisão é importante do ponto de vista metodológico, pois faz com que os processos iterativos de convergência para a energia sejam mais rápidos e assim, diminuam o custo computacional.

A relaxação dos íons distribuídos na região I é obtida através da minimização da energia da rede da estrutura e calculada empiricamente até que as interações resultantes envolvidas entre os íons da rede sejam anuladas. As posições dos íons durante a relaxação da rede são devidas às interações que ocorrem entre os íons da rede e a região defeituosa, já as regiões de distribuição dos íons presentes na região II são consideradas como uma matriz contínua. Nesta aproximação teórica o raio de distribuição dos íons contidos na região I é escolhida de forma empírica este procedimento é um fator importante, pois faz com que as forças de interação que ocorrem entre os íons na região II sejam mínimas de modo que a relaxação dos íons ao longo da rede seja tratada por processos harmônicos ou por métodos de aproximação quase –contínuos.

A região de interface II (a) é imposta para ajustar as interações dos íons que estão entre a região I (região do defeito) e a região II. A **Figura 2.8** mostra de forma esquemática a representação do método de aproximação de Mott –Litteton [195], para o caso da estrutura do LiBaPO_4 .

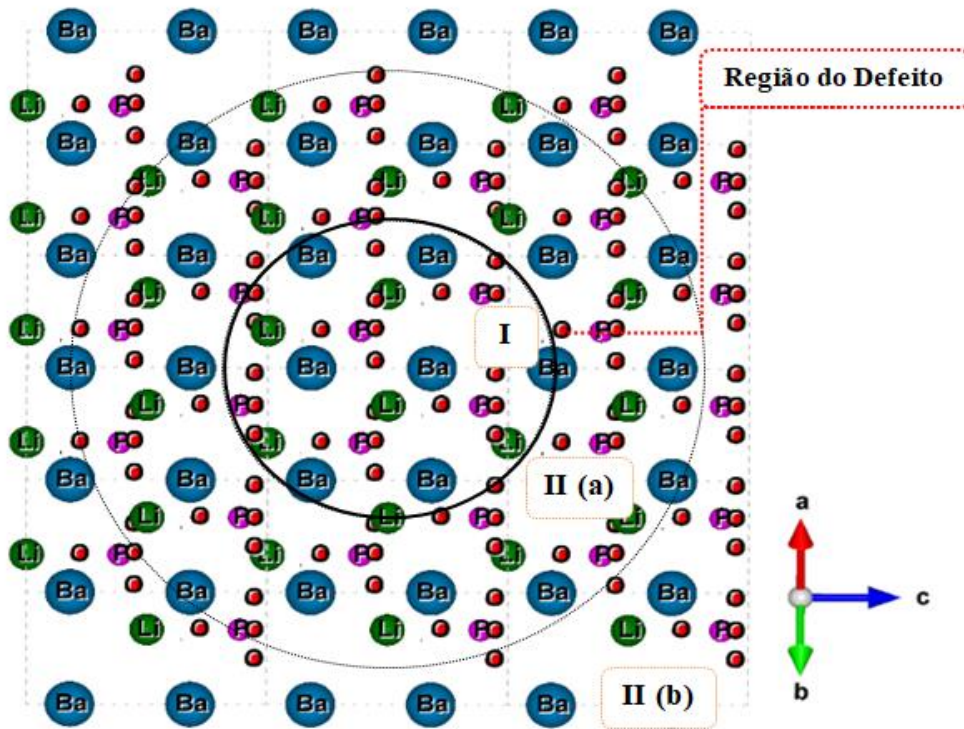


Figura 2.8: Método de aproximação de Mott –Littleton[195], aplicado para a matriz do LiBaPO_4 , contendo a região do defeito (região I), a região II (a) que é a interface entre a região do defeito e a região mais externa II (b).

A aplicação do método de Mott –Littleton [195] considera que a rede da matriz tende a ter uma maior deformação na região em torno do defeito (região I). Mas, nas regiões mais distantes, como por exemplo, nas regiões II a –b, as interações entre os íons são menos sensíveis às desordens estruturais sofridas pela rede com relação ao defeito. Dessa forma, a aplicação do método para a minimização da energia total da rede leva em consideração de forma mais efetiva a relaxação entre os íons da rede e a região do defeito, causando uma alteração nas posições dos íons durante o processo de relaxação da rede. Deste modo, as interações que ocorrem nas regiões mais distantes (região II) não são estimadas para efeitos de cálculos envolvendo as posições dos íons nas proximidades da região contendo o defeito, devido que tais interações tendem a diminuir a relaxação da rede ao longo da expansão do raio de convergência, garantindo que os cálculos da energia total da rede sejam realizados na região do defeito.

Os pequenos efeitos de perturbação estrutural sofridos pela região II são calculados após os processos de relaxação dos íons centrados na região do defeito, assim, o aumento do balanço energético da rede da matriz é atribuída a energia total de

formação do defeito. Para minimizar os custos computacionais e para diminuir a taxa da energia de formação do defeito, a energia da região II é aproximada a uma função harmônica ou contínua, como se fosse uma rede perfeita, condição em que ocorrem pequenas perturbações estruturais geradas pelos pequenos deslocamentos vibracionais das posições originais dos íons na rede.

Desta forma, a energia total do sistema envolvendo a região do defeito como sendo o resultado das interações para o custo da energia de formação para cada região delimitada na rede e de acordo com a aproximação de Mott –Littleton [195], será expressa pela seguinte equação:

$$U_{(total)} = U_{(I)}(\vec{x}) + U_{(IIa)}(\vec{x}, \vec{y}) + U_{(IIb)}(\vec{y}) \quad (2.12)$$

em que $U_{(total)}$, representa a energia total do sistema, $U_{(I)}$ é a energia da região do defeito (região I), sendo (\vec{x}) o vetor deslocamento para as coordenadas independentes, $U_{(IIa)}$ é energia da região de interface IIa (energias das interações entre as regiões I e II) e a $U_{(IIb)}$ é a energia da região mais externa ao defeito, descrita em função dos deslocamentos dos íons e de suas posições de equilíbrio na rede.

Considerando que as interações que ocorrem na região IIb são muito pequenas ou aproximadamente desprezíveis, dessa forma, as perturbações sofridas pelos íons nesta região da rede, serão ajustadas por uma aproximação de uma função linear e a energia da região, definida como $U_{(IIb)}(\vec{y})$, será dada por uma função da ordem de:

$$U_{(IIb)}(\vec{y}) = \frac{1}{2} \cdot \vec{y}^T \cdot H_{(IIb)} \cdot \vec{y} \quad (2.13)$$

de modo que $H_{(IIb)}$, é definida pela matriz *Hessiana*, e impondo as condições para um estado de equilíbrio dinâmico da rede para os deslocamentos da região IIb (considerado por ser aproximações suficientemente pequenas dadas em funções dos deslocamentos harmônicos dos íons), e podemos obter uma equação que descreve a energia dependente apenas das regiões I (região do defeito) e da região de interface IIa, em um estado de equilíbrio, tem-se:

$$\left(\frac{\partial U_{(total)}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial U_{(IIa)}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial y} \right)_x + H_{II}(\vec{y}) = 0 \quad (2.14)$$

Portanto, podemos obter a energia total, relacionado as equações (2.12) e (2.13), e minimizando as interações existentes e as aproximações entre as regiões I e IIa –b.

$$U_{(total)} = U_{(I)}(\vec{x}) + U_{(IIa)}(\vec{x}, \vec{y}) - 1/2 \cdot \left(\frac{\partial U_{(IIa)}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial y} \right)_x \cdot \vec{y} \quad (2.15)$$

$$U_{(total)}(x, y) = \sum_{(defeito)} U(x, y) - \sum_{(rede\ perf.)} U(x, y) \quad (2.16)$$

Assim, a energia total do sistema $U_{(total)}$ tem sido bem estabelecida a partir dos trabalhos reportados por Catlow *et al.* [182] sendo calculada pela diferença entre todas as interações envolvendo as energias das regiões da rede deformada pelo defeito $U_{(defeito)}$ e pelas regiões da rede perfeita $U_{(rede\ perf.)}$, como expressa pela equação (2.16).

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Simulação dos parâmetros estruturais da família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)

A família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) foram sistematicamente simuladas na fase hexagonal usando o método de minimização de energia da rede cristalina[183], a partir do qual foi obtido um conjunto de pares de potenciais interatômicos de curto –alcance envolvendo as interações entre os cátions – oxigênio (Li –O, Ba –O, Sr –O, Ca –O e P –O), como também para as interações que ocorrem entre os pares de íons terras raras –oxigênio (RE^{2+} –O e RE^{3+} –O) que foi derivado de forma geral a partir dos potenciais relatados na literatura [141,145,163,168,175,181], e disponíveis no site:

<http://www.ucl.ac.uk/klmc/Potentials/> acesso em 10 de março de 2015.

Com base nesses novos conjunto de potenciais, reproduzimos de forma satisfatória os parâmetros estruturais para a família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) sobretudo, os parâmetros de rede experimentais [6,9,90,93,98,196].

As investigações sobre as propriedades estruturais e as diversas aplicações relacionadas às matrizes dos materiais aqui explorados tiveram como base inicial um longo estudo bibliográfico sobre as características e propriedades físicas das estruturas. A realização do desenvolvimento do projeto foram compostas de diferentes etapas, conforme seguem:

(i) Levantamento bibliográfico das propriedades físicas e estruturais com relação aos melhores resultados das medidas experimentais para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca), e que foram obtidos a partir do banco cristalográfico ICSD (*Inorganic Crystal*

Structure Database), disponível no endereço eletrônico: <http://bdec.dotlib.com.br/inicio>. acesso em 10 de março de 2015.

- (ii) Obtenção de novos parâmetros de potenciais interatômicos de curto –alcance para todos os óxidos precursores, a fim de reproduzir a família do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr e Ca}$);
- (iii) Em seguida após a simulação das estruturas de cada material, foram realizados os estudos para os defeitos básicos, tais como, os defeitos intrínsecos definidos como frenkel, schottky, anti-Schottky, pseudo-Schottky, e os defeitos anti-sítios;
- (iv) Cálculo das energias de solução para a incorporação os defeitos intrínsecos na rede das matrizes, e em seguida a determinação do mecanismo de defeito mais favorável para os diferentes tipos de estruturas;
- (v) Cálculo das energias de formação e solução para a incorporação dos defeitos extrínsecos envolvendo a inserção dos íons terras –raras divalentes ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+} \text{ e } \text{La}^{3+}$) nos sítios cristalográficos da matriz, e em seguida a determinação dos mecanismos de compensação de cargas mais favoráveis para os diferentes tipos de estruturas;
- (vi) Cálculo do ordenamento estrutural envolvendo a aplicação do método da soma da valência de ligação (BVS) para a matriz do LiCaPO_4 ;
- (vii) Cálculo das energias de solução envolvendo o mecanismo de incorporação mais favorável para a redução da valência dos íons Eu ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$), com a utilização de diferentes agentes atmosféricos (agentes redutores).

3.2 Programa GULP

O GULP (*General Utility Lattice Program*) é um programa utilizado no estudo de diversos tipos de simulação computacional de materiais. Este código foi desenvolvido e explorado nos trabalhos de Julian D. Gale (*Curtin University of Technology*)[197], como sendo um pacote computacional que está disponível gratuitamente no site: <http://www.ivec.org/gulp/> acesso em 20 de fevereiro de 2015. Esta ferramenta computacional é baseada em uma série de ciclos que permite a realização de cálculos para diversas propriedades físicas dos materiais, envolvendo os processos de minimização da energia de uma rede [183] para estruturas cristalinas.

Atualmente, diversos de estudos vêm explorando a aplicabilidade deste código, como por exemplo, a utilização de métodos de simulação, tais como, o modelo *shell – model* [180] para matrizes de fósforos iônicos envolvendo dopagens e redução de íons [95], estudos envolvendo dinâmica molecular [198], atuação de sistemas que exploram defeitos e migração de íons [143], estudos de moléculas e polímeros [199], estudos sobre espectroscopia de óxidos de aluminatos [200], como também resultados envolvendo fluxo de transportes térmicos e difusão de íons [201,202].

Na plataforma eletrônica <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/references/gulp-references/index.html>, também é possível encontrar uma gama de diferentes trabalhos que podem ser explorados por este programa.

Com relação ao desenvolvimento deste trabalho, a metodologia empregada com base no código GULP [197], nos permitiu através da atuação de ajustes empíricos a obtenção de todos os potenciais interatômicos utilizados para calcular as energias de formação dos defeitos estruturais (defeitos intrínsecos e extrínsecos) [195] e o cálculo envolvendo a polarizabilidade do íon, resultados estes que foram necessários para a realização do estudo envolvendo os cálculos das propriedades da rede (constantes elásticas e dielétricas e suas propriedades de fônons), como também, os cálculos envolvendo o BVS [126,127] e o estudo da redução da valência dos íons Eu aplicados para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca).

Para realizar o cálculo das propriedades estruturais e das energias dos defeitos para a matriz do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca), é muito importante inserir na plataforma do programa GULP [197] alguns parâmetros básicos que compõem a rede da estrutura, tais

como: os íons que compõem a rede; o volume e os parâmetros da célula unitária (a , b e c); as posições e os comprimentos das ligações dos íons na rede; as cargas efetivas das espécie iônicas; grupos espaciais; adição de temperatura (em escala absoluta); constantes elásticas e os potenciais interatômicos.

Já com relação aos dados que são obtidos pelo programa GULP [197], podemos destacar as posições dos íons na rede relaxada; as constantes elásticas e dielétricas; frequência dos fônons e as energias finais de formação dos defeitos, estes parâmetros também podem ser encontrados em diversas estruturas [95,143,160,169].

3.3 Parametrização dos Potenciais

Uma das etapas mais essenciais para a determinação dos cálculos das propriedades da rede e das energias de solução dos defeitos estruturais está relacionada à obtenção de um novo conjunto de potenciais interatômicos de curto –alcance para simular a estrutura de todos os óxidos precursores analisados como também todas as estruturas da família do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca). Com base no programa GULP [197] foi possível simular qual seria o conjunto de potenciais que permitisse fazer a otimização de todos os óxidos precursores a fim de reproduzir a estrutura cristalina para cada matriz com base em suas características e propriedades específicas.

Deste modo, podemos ressaltar que de acordo com os diversos tipos de potenciais interatômicos que são utilizados na literatura para simular matrizes de compostos cristalinos [203–205], o tipo de potencial de curto –alcance que foi utilizado neste trabalho, foi a aplicação do potencial de *Buckingham* [174], por ser um tipo de potencial de interação que melhor se destaca devido as especificidades de caráter iônico com relação às propriedades estruturais de cada matriz dos ortofosfatos LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca). Assim, a simulação estrutural para esta família de ortofosfatos foram sistematicamente realizadas na fase hexagonal com relação aos parâmetros de rede e o grupo espacial para cada matriz.

Os resultados obtidos para os potenciais de curto –alcance tanto para todos os óxidos precursores quanto para a família dos ortofosfatos foram baseados na aplicação da técnica do ajuste empírico de potenciais, como sendo um tipo de metodologia que consiste em ajustar os parâmetros dos potenciais de interação de curto –alcance para cada estrutura de forma empírica, até que as propriedades estruturais teóricas que são

simuladas estejam de acordo com os valores obtidos experimentalmente para cada matriz.

A representação das etapas para a parametrização dos potenciais interatômicos está ilustrado conforme segue o **Fluxograma**, mostrado na **Figura 3.1**, que consiste nos caminhos necessários para simular todas as estruturas, desde todos os óxidos precursores até as matrizes dos ortofosfatos, a fim de obter a minimização da energia da rede e consequentemente a energia de todos os defeitos intrínsecos e extrínsecos, tendo como base a aplicação da estratégia de Mott e Littleton [195] aplicada ao programa GULP [197].

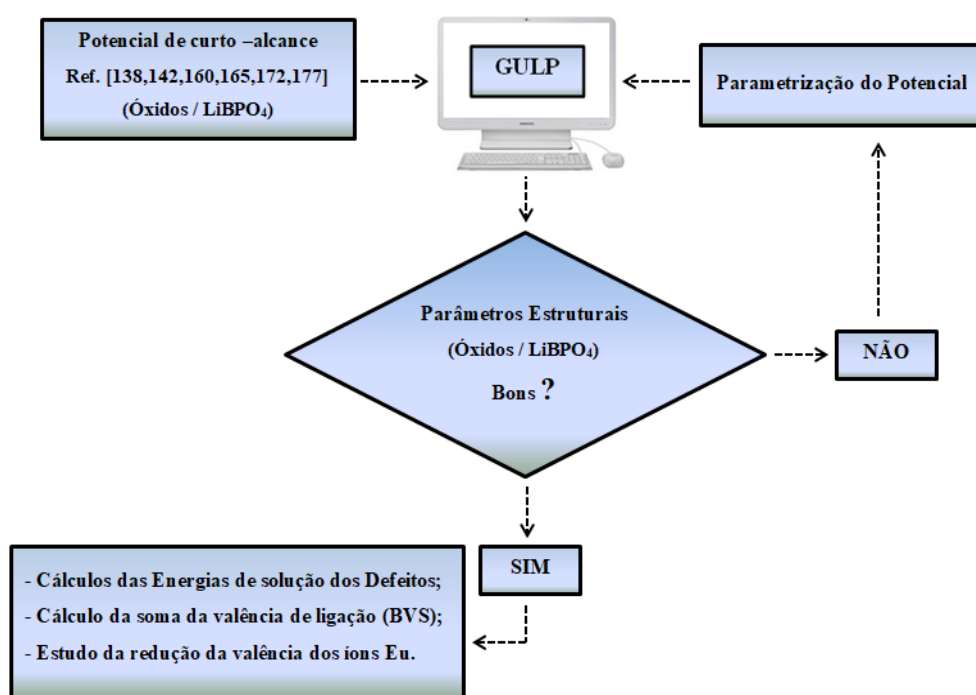


Figura 3.1: Esquema da metodologia aplicada para a obtenção dos potenciais e para calcular os tipos de defeitos estruturais para a família dos ortofosfatos LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca).

Com base na obtenção dos novos conjuntos dos potenciais de curto –alcance para as estruturas simuladas, foram calculadas as estruturas dos óxidos dopantes divalentes (REO = EuO) e dos trivalentes terras –raras (RE₂O₃ = Dy₂O₃, Tb₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃, Ce₂O₃ e La₂O₃), como também a inserção dos defeitos intrínsecos e extrínsecos nos sítio de cada matriz. Após estes procedimentos foram descritas todas as reações de defeitos, por meio dos mecanismos compensação de cargas envolvendo a incorporação dos íons dopantes nos sítios cristalográficos da matriz dos ortofosfatos de lítio.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos através da simulação computacional atomística para a família dos ortofosfatos LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) na fase hexagonal. Partindo da aplicação da técnica do ajuste empírico para os potenciais de interação de curto –alcance, desenvolvemos uma nova série de potenciais interatômicos aplicados as matrizes dos ortofosfatos.

Os resultados para todos os parâmetros dos potenciais de curto –alcance tanto para os óxidos precussores, quanto para cada matriz dos materiais simulados, serão apresentados e discutidos nas seções seguintes.

O efeito da polarização dos íons, juntamente com os resultados que compõem o estudo envolvendo a distorção estrutural para a fase hexagonal, foram calculados e comparados aos resultados obtidos experimentalmente.

Com base nos cálculos das energias de solução para os defeitos intrínsecos e extrínsecos e nas características estruturais para cada matriz do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca), foi realizado o estudo da dopagem dos íons terras –raras divelentes ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ e La^{3+}) em todos os sítios estruturais, tais como, os sítios de Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e P^{5+} , para cada matriz dos ortofosfatos. E com base nessas proposições, o processo para o cálculo da soma da valência de ligação (BVS) para os íons $\text{RE}^{3+}\text{-O}^{2-}$, como também o estudo da redução da valência dos íons Eu também foi examinada através de mecanismos de compensação de cargas indicando o defeito mais favorável de ocorrer para cada tipo de estrutura.

4.1 Simulação estrutural e parametrização dos potenciais de curto –alcance para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)

A família dos ortofosfatos LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) apresenta uma estrutura hexagonal pertencente a diferentes grupos espaciais com prevalência das características iônicas, que demonstram ser matrizes que possuem interessantes aspectos físicos e que desempenham importantes funções na investigação de materiais, auxiliando de forma direta estudos envolvendo propriedades estruturais e suas aplicações quanto a exploração e comparação de resultados teóricos e experimentais.

Os resultados da simulação computacional atomística serão comparados com resultados reportados por técnicas teóricas e experimentais disponíveis na literatura. Neste sentido, é essencial que os parâmetros de potenciais de curto –alcance utilizados neste trabalho representem de forma significativa a simulação para os parâmetros estruturais para a família dos ortofosfatos e que conseqüentemente seja possível obter as propriedades para os tipos de defeitos envolvendo as matrizes dos materiais aqui investigados. Dentre estes podemos destacar que o gasto energético para os processos de iteração computacional calculados neste trabalho é muito melhor quando comparados aos cálculos realizados por outras técnicas de simulação computacional [146–148].

Como já bem citado nas seções anteriores, os potenciais utilizados para todos os processos envolvendo a simulação atomística para a família de materiais estudados neste trabalho, foram descritos pelo potencial de longo –alcance (potencial de *Coulomb*), adicionado ao potencial de curto –alcance do tipo potencial de *Buckingham*[174], conforme expressa pela **equação 2.7**.

Estes potenciais de curto –alcance foram obtidos através do ajuste empírico para os termos A_{ij} , ρ_{ij} e C_{ij} , como sendo os melhores parâmetros para os potenciais e que representaram a simulação atomística para os processos de interações entre os íons na rede, descrevendo de forma válida as propriedades estruturais teóricas e experimentais para toda família dos ortofosfatos.

Outro ponto importante está relacionado ao fato de que os mesmos potenciais de curto –alcance que foram utilizados para simular todos os óxidos precursores dos terras –raras divalentes ($\text{REO} = \text{EuO}$) e dos óxidos trivalentes ($\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Tb}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Ce}_2\text{O}_3$ e La_2O_3), também foram aplicados para

simular a família dos ortofosfatos de lítio dopados como também foi aplicado aos processos de redução do Eu, demonstrando a confiabilidade na reprodução estrutural para a família dos materiais juntamente com todos os seus óxidos básicos.

Para a reprodução estrutural de todos os compostos dos ortofosfatos como também para os seus óxidos formadores foram utilizados os mesmos conjuntos de potenciais de interação de curto –alcance.

Este processos de parametrização é uma atividade que requer uma enorme dedicação, sendo necessário fazer vários ajustes empíricos, a fim de testar a parametrização dos novos potenciais interatômicos de curto –alcance obtidos até o ponto que fosse possível encontrar um único conjunto de potenciais que representem de forma mais efetiva e com grande fidelidade todas as propriedades físicas e estruturais para família dos ortofosfatos de lítio.

Como já reportado na **seção 2.7**, as interações de longo –alcance que ocorrem entre os íons na rede devido às interações eletrostáticas entre os pares i e j dos íons são tratadas em termos do potencial de *Coulomb*, juntamente com o modelo de *Born* [154], que fornece as condições necessárias para a obtenção da aplicação das interações de curto –alcance que é representado pelas forças de dispersão de *Van der Waals* [177] formando o chamado potencial de *Buckingham*.

Com base nos resultados para a parametrização dos potenciais interatômicos de toda a família dos ortofosfatos estudados neste trabalho, foi possível obter um único conjunto de potenciais para as interações entre os íons de lítio e oxigênio ($\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$) e fósforo e oxigênio ($\text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}$), de modo que, com base nesse único conjunto de potenciais interatômicos, foram utilizadas para simular todas as matrizes dos ortofosfatos em estudo. As cargas efetivas decorrentes das interações entre os íons na rede foram usadas para simular os efeitos da polarização iônica, como já bem citado na **seção 2.7**, foram utilizados com base no modelo *shell –model* [180], levando em conta que os íons oxigênio (O^{2-}) são divididos em uma duas regiões: uma casca e um caroço conectado por uma constante elástica k .

Deste modo, foram desenvolvidos novos conjuntos de parâmetros potenciais de curto –alcance atribuídos aos pares de interações $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$, $\text{Ba}^{2+} - \text{O}^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$, $\text{Sr}^{2+} - \text{O}^{2-}$ e $\text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}$ partindo dos ajustes das estruturas experimentais decorrentes das matrizes hexagonais dos ortofosfatos LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) [9,11,93,98], enquanto que os potenciais para as interações $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ foram mantidos a partir dos trabalhos de Lewis e Catlow [152]. Tendo como base essas proposições, um conjunto de novos potenciais de

curto –alcance para as interações envolvendo os íons dopantes terras –raras divalentes $\text{RE}^{2+}\text{--O}^{2-}$ ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes $\text{RE}^{3+}\text{--O}^{2-}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ e La^{3+}), foi obtido através da parametrização de potenciais de curto –alcance reportados em resultados propostos nos seguintes trabalhos [175,206].

As **Tabelas 4.1 e 4.2** mostram os parâmetros dos potenciais curto –alcance que foram aplicados para simular cada matriz da família dos ortofosfatos LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) na fase hexagonal puro e dopado com os íons terras –raras divalentes RE^{2+} ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ e La^{3+}). A **Tabela 4.3** mostram os parâmetros utilizados tendo como base o modelo *shell –model* [180], para simular o efeito da polarizabilidade dos íons nas estruturas da família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca). O parâmetro $Y(e)$ representa a carga das espécies envolvidas nas interações eletrostáticas entre a *casca –caroço*, já o parâmetro (k) , retrata as constantes elásticas para cada matriz.

Tabela 4.1: Potenciais de curto –alcance otimizados para a simulação da estrutura do ortofosfato LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) na fase hexagonal [92,95].

LiBPO₄ interação	Potencial de Buckingham		
	$A_{ij} (eV)$	$\rho_{ij}(\text{\AA})$	$C_{ij}(eV \text{\AA}^6)$
$\text{Li}^+_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1210,00	0,2390	0,00
$\text{P}^{5+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	928,00	0,3620	0,00
$\text{Ba}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1696,00	0,3486	0,00
$\text{Sr}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	2317,00	0,3118	0,00
$\text{Ca}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	1153,00	0,3266	0,00
$\text{O}^{2-}_{\text{shell}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	22764,00	0,1490	27,88

Tabela 4.2: Potenciais de curto –alcance otimizados para a simulação da estrutura do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) dopada com íons terras –raras na fase hexagonal [92,95].

LiBaPO₄		Potencial de Buckingham		
interação		A_{ij} (eV)	$\rho_{ij}(\text{\AA})$	$C_{ij}(\text{eV } \text{\AA}^6)$
$\text{Eu}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1934,50	0,3507	20,59
$\text{Eu}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1928,70	0,3369	20,59
LiSrPO₄		Potencial de Buckingham		
interação		A_{ij} (eV)	$\rho_{ij}(\text{\AA})$	$C_{ij}(\text{eV } \text{\AA}^6)$
$\text{La}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		3646,00	0,3339	0,00
$\text{Dy}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1759,15	0,3425	20,34
$\text{Tb}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1644,28	0,3421	20,34
$\text{Gd}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1869,00	0,3432	20,34
$\text{Eu}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1918,30	0,3410	20,59
$\text{Eu}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1921,20	0,3350	20,59
$\text{Sm}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1945,00	0,3441	21,49
$\text{Nd}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1978,00	0,3445	22,68
$\text{Pr}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		2076,00	0,3454	20,34
$\text{Ce}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		2821,00	0,3328	27,53
LiCaPO₄		Potencial de Buckingham		
interação		A_{ij} (eV)	$\rho_{ij}(\text{\AA})$	$C_{ij}(\text{eV } \text{\AA}^6)$
$\text{La}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		3776,00	0,3140	0,00
$\text{Dy}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1769,12	0,3410	20,34
$\text{Tb}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1654,28	0,3439	20,34
$\text{Gd}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1869,00	0,3414	20,34
$\text{Eu}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1921,20	0,3412	20,59
$\text{Eu}^{2+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1921,20	0,3352	20,59
$\text{Sm}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1945,00	0,3433	21,49
$\text{Nd}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		1969,00	0,3461	22,68
$\text{Pr}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		2069,00	0,3443	20,34
$\text{Ce}^{3+}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{shell}}$		2818,00	0,3329	27,53

Tabela 4.3 Parâmetros do *shell – model* [180] usados para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

<i>íons (core)</i>	<i>Carga Y(e)</i>
$\text{Li}^+_{\text{core}}$	1,00
$\text{Ca}^{2+}_{\text{core}}$	2,00
$\text{Sr}^{2+}_{\text{core}}$	2,00
$\text{Ba}^{2+}_{\text{core}}$	2,00
$\text{Ca}^{2+}_{\text{core}}$	2,00
$\text{P}^{5+}_{\text{core}}$	5,00
$\text{O}^{2-}_{\text{core}}$	0,86
$\text{O}^{2-}_{\text{shell}}$	-2,86
$\text{RE}^{2+}_{\text{core}}$	2,00
$\text{RE}^{3+}_{\text{core}}$	3,00
Spring	<i>k (eV.Å⁻²)</i>
$\text{O}^{2-}_{\text{core}} - \text{O}^{2-}_{\text{core}}$	98,67

Recentemente, alguns desses conjuntos de potenciais interatômicos aplicados para os ortofosfatos LiBPO_4 (B = Ba e Sr) e descrito neste trabalho, tem sido publicado por nosso grupo de pesquisa [92,95]. Por outro lado, conjuntos de potenciais de curto – alcance envolvendo a simulação computacional atomística para o ortofosfato do tipo LiCaPO_4 , não são reportados na literatura, o que demonstra que os resultados obtidos neste trabalho são importantes, destacando com uma excelente precisão a parametrização estrutural para a família de materiais LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca). A determinação desses potenciais interatômicos influencia diretamente os processos de simulação atomística, como também as propriedades de defeitos.

As **Tabelas 4.4** e **4.5** reportam as comparações entre os resultados para as propriedades estruturais, tais como, as propriedades de rede (parâmetros da célula unitária) e os comprimentos das ligações entre os íons e os seus primeiros vizinhos, calculados para a estrutura hexagonal da família do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca), de modo que, as diferenças percentuais encontradas entre os valores para os parâmetros calculados e experimentais foram obtidos com base no ajuste empírico e na aplicação do novo conjunto de potenciais interatômicos definidos a partir das **Tabelas 4.1–4.3**.

Nossos resultados demonstram que a aplicação destes potenciais de curto – alcance tornam os parâmetros de rede das estruturas do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) consistentes com os parâmetros de rede das estruturas calculados e os disponíveis a partir dos dados experimentais para as matrizes dos materiais [8,9,93].

Tabelas 4.4. Parâmetros de rede calculados e experimentais para a família do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) na fase hexagonal.

Parâmetros	LiBaPO ₄		LiSrPO ₄		LiCaPO ₄	
	Calc.	Exp. [8]	Calc.	Exp. [93]	Calc.	Exp. [9]
<i>Volume</i>	196,80	196,35	535,81	534,15	488,83	488,67
$a = b$ (Å)	5,122	5,123	5,049	5,004	7,524	7,524
c (Å)	8,659	8,639	24,263	24,632	9,969	9,965
$\alpha = \beta$	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
γ	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00	120,00

Tabela 4.5 Comprimentos de ligação calculados e experimentais para a família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

LiBaPO_4 Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Ba–O1	Ba–O2	Ba–O3	Ba–O4
Calc.	2,810	2,678	2,714	2,687
Exp. [8]	2,812	2,691	2,728	2,696
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Li–O1	Li–O2	Li–O3	Li–O4
Calc.	1,934	1,648	2,555	1,893
Exp. [8]	1,941	1,653	2,551	1,890
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	P–O1	P–O2	P–O3	P–O4
Calc.	1,470	1,725	1,531	1,512
Exp. [8]	1,467	1,728	1,529	1,514
LiSrPO_4 Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Sr–O1	Sr–O2	Sr–O3	Sr–O4
Calc.	2,543	2,621	2,595	2,629
Exp. [93]	2,567	2,622	2,595	2,630
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Li–O1	Li–O2	Li–O3	Li–O4
Calc.	1,964	1,953	1,862	2,058
Exp. [93]	1,965	1,954	1,863	2,050
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	P–O1	P–O2	P–O3	P–O4
Calc.	1,543	1,541	1,527	1,534
Exp. [93]	1,542	1,543	1,527	1,535
LiCaPO_4 Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Ca–O1	Ca–O2	Ca–O3	Ca–O4
Calc.	2,425	2,387	2,546	2,327
Exp. [9]	2,414	2,396	2,540	2,310
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	Li–O1	Li–O2	Li–O3	Li–O4
Calc.	1,949	2,020	1,966	1,887
Exp. [9]	1,940	2,000	1,960	1,870
Comprimento de ligação (Å)				
Par de íons	P–O1	P–O2	P–O3	P–O4
Calc.	1,551	1,523	1,514	1,527
Exp. [9]	1,550	1,513	1,520	1,541

Os resultados da **Tabela 4.6** demonstram que a partir das comparações entre os parâmetros de rede experimentais e calculados de todos os óxidos precursores (Li₂O, BaO, SrO, CaO e P₂O₅), como também para os parâmetros para os óxidos dopantes dos íons terras –raras REO = EuO e RE₂O₃ = Dy₂O₃, Tb₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃, Ce₂O₃ e La₂O₃, é possível verificar que há uma pequena variação na diferença percentual ($\Delta\%$), em torno de 3,7 %, 0,4 %, 0,1 %, 5,1 % e 0,6 %, respectivamente, para os parâmetros de rede dos óxidos precursores, e uma diferença percentual menor que 0,1% para os parâmetros de rede dos óxidos dopantes de terras –raras, estando em excelente conformidade com os valores experimentais dos parâmetros de rede que são disponibilizados na plataforma do banco de dados ICSD.

Tabela 4.6 Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados para os óxidos precursores e os óxidos dopantes de terras –raras.

Óxidos precursores	Parâmetros	Exp.	Calc.
BaO [207]	$a=b=c$	5,539	5,332
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
LiO [208]	$a=b=c$	4,614	4,597
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
SrO [209]	$a=b=c$	5,161	5,157
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
CaO [209]	$a=b=c$	4,810	4,567
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
P ₂ O ₅ [210]	a	8,140	8,195
	b	16,300	16,493
	c	5,260	5,177
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Óxidos –LiBaPO ₄	Parâmetros	Exp.	Calc.
EuO [211]	$a=b=c$	5,142	5,141
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Eu ₂ O ₃ [212]	$a=b=c$	10,868	10,866
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Óxidos –LiSrPO ₄	Parâmetros	Exp.	Calc.
Nd ₂ O ₃ [213]	$a=b=c$	11,176	11,173
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Pr ₂ O ₃ [214]	$a=b=c$	11,288	11,286
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Ce ₂ O ₃ [215]	$a=b=c$	11,410	11,412
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
La ₂ O ₃ [216]	$a=b$	3,936	3,944
	c	6,166	6,068
	α, β /graus	90,000	90,000

Eu ₂ O ₃ [212]	γ /graus	120,000	120,000
	$a=b=c$	10,868	10,864
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Sm ₂ O ₃ [217]	$a=b=c$	10,995	10,992
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	10,670	10,673
Dy ₂ O ₃ [218]	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	5,142	5,143
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
EuO [211]	$a=b=c$	10,818	10,815
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	10,818	10,815
Gd ₂ O ₃ [219]	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b$	3,714	3,672
	c	5,857	5,955
Tb ₂ O ₃ [220]	α, β /graus	90,000	90,000
	γ /graus	120,000	120,000
Óxidos –LiCaPO₄			
Nd ₂ O ₃ [213]	$a=b=c$	11,176	11,174
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	11,288	11,285
Pr ₂ O ₃ [214]	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	11,410	11,411
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Ce ₂ O ₃ [215]	$a=b$	3,936	3,941
	c	6,166	6,140
	α, β /graus	90,000	90,000
La ₂ O ₃ [216]	γ /graus	120,000	120,000
	$a=b=c$	10,868	10,863
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Eu ₂ O ₃ [212]	$a=b=c$	10,995	10,994
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	10,670	10,671
Sm ₂ O ₃ [217]	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b=c$	5,142	5,140
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
Dy ₂ O ₃ [218]	$a=b=c$	10,818	10,820
	α, β, γ /graus	90,000	90,000
	$a=b$	3,714	3,698
EuO [211]	c	5,857	5,868
	α, β /graus	90,000	90,000
	γ /graus	120,000	120,000

A parametrização dos potenciais interatômicos (**Tabelas 4.1 e 4.2**) demonstram que existem uma excelente concordância e que a aplicação destes potenciais reproduzem de forma significativa as estruturas experimentais e as simuladas. Todas as matrizes apresentam uma pequena diferença percentual ($\Delta\%$) expressa na ordem de 0,08%, 1% e 0,1%, respectivamente, para os parâmetros de rede conforme são apresentados na **Tabela 4.4** para as matrizes do LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca).

Nossos resultados também demonstram uma pequena diferença entre os parâmetros experimentais [8,9,93] e os parâmetros simulados para o comprimento da ligação entre as interações íon –oxigênio como bem reportado na **Tabela 4.5**. De modo que, para a matriz do ortofosfato LiBaPO_4 as diferenças entre os dados experimentais [8] e os calculados para o comprimento das ligações são inferiores a 0,5%, com exceção aos comprimentos das ligações entre as interações Li-O_3 que apresenta um pequeno aumento no comprimento de sua ligação em torno de 0,15% e para as interações envolvendo os comprimentos das ligações entre P-O_1 e P-O_3 mostram uma maior diferença dada na ordem de 0,2 Å.

Na estrutura do LiSrPO_4 os parâmetros de rede experimentais [93] e os simulados diferem em menos de 1%. As diferenças percentuais entre os resultados experimentais como os reportados por Lin *et al.* [93] e os valores simulados para o comprimento da ligação envolvendo as interações entre os íons na rede são menores do que 0,1%, com uma pequena exceção para os comprimentos das ligações em torno dos íons de fósforos –O, tais como os que ocorrem para o P-O_2 e P-O_3 , que apresentaram uma maior diferença em torno de 0,1 Å, estes valores já tem sido publicado por nosso grupo em um trabalho recente [95].

No caso do LiCaPO_4 , nossos resultados também demonstram uma pequena diferença percentual entre as comparações para os dados experimentais e os comprimentos das ligações, tais como os reportados por Zhang *et al.* [9] e os valores calculados neste trabalho para o comprimento da ligação, como sendo menores que 1%, com uma exceção para os valores dos comprimentos das ligações entre P-O_1 , que apresentam uma menor diferença, em torno de 0,1%. Já para os comprimentos das ligações envolvendo as interações entre P-O , Li-O e Ca-O estes apresentam pequenos desvios médios que são inferiores a 0,002 Å, 0,013 Å e 0,006 Å, respectivamente.

Deste modo, os resultados reportados neste trabalho envolvendo a reprodução e a estabilidade estrutural para o LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) são uma indicação de que a obtenção dos parâmetros para o conjunto dos potenciais interatômicos reproduzem e exprimem de maneira significativa as principais características e estabilidades estruturais para a família dos ortofosfatos de lítio estudados neste trabalho.

Nossos resultados demonstram que estes potenciais podem ser utilizados com sucesso para investigar sistematicamente dentre outros, diversos tipos de sistemas envolvendo cálculos sobre efeitos de desordem e processos de dopagens através de

mecanismos de defeitos, estudos da mudança da valência de íons, como os que ocorrem por exemplo, nos casos da redução do Eu, como também para estudos sobre efeitos da concentração de dopantes.

4.2 Simulação dos defeitos estruturais gerados por íons terras –raras no LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)

Nesta seção, discutiremos os processos relacionados à formação dos tipos defeitos extrínsecos gerados na família do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) por íons dopantes terras –raras divalentes (RE^{2+}) e trivalentes (RE^{3+}). Como já citado em seções anteriores, os defeitos extrínsecos são defeitos formados por íons que não pertencem (íons dopantes) a rede da estrutura.

Neste trabalho, todos os tipos de defeitos foram simulados utilizando o método das duas regiões proposta por Mott e Littleton [195], juntamente com a atuação do potencial de *Buckingham* [174], como já reportado no capítulo 3. Nos processos envolvendo as interações dos íons na rede, a distância de corte dos raios de convergência em que os íons estão distribuídos em torno da região do defeito (região I), foi utilizada a distância de convergência de 12 Å, já para a região II(a) foi utilizada a distância de 16 Å.

Estas regiões foram adotadas por serem consideradas regiões em que apresentaram uma certa quantidade de defeitos suficientes para simular os tipos de defeitos de todas as estruturas e que não afetaram de forma significativa os processos de iteração computacional, como também, apresentaram resultados satisfatórios para o cálculo da convergência da energia de formação dos defeitos.

A aplicação do teste da distância de convergência é um fator importante, pois dependendo do tamanho do raio de interação entre os íons na região do defeito pode-se ter um elevado custo computacional, aumentando as perturbações eletrostáticas entre os íons na rede, e assim, aumentando a energia de formação do defeito e consequentemente influenciando nos cálculos da energia de solução para cada mecanismo de defeitos.

Considerando o caso para as incorporações dos tipos de defeitos aliovalentes (dopantes RE^{3+}), diversos mecanismos de compensação de cargas foram requeridos por reação de estado sólido necessários para todas as possibilidades de incorporação. Quando substituídos nos diferentes sítios hospedeiros da família dos ortofosfatos, tais

como, os sítios de Li^+ e P^{5+} . No entanto, para as incorporações do tipo isovalentes (dopantes RE^{2+}), não foram necessários considerar mecanismos de compensação de cargas para a substituição dos íons nos sítios divalentes ($\text{B}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} e Ca^{2+}) da rede da matriz.

Todas as possibilidades para os tipos de defeitos estudados nos processos de incorporação dos íons foram descritos através de mecanismos de compensação de cargas envolvendo os processos de dopagens para os íons terras –raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}) para a estrutura do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}$, Sr e Ca), exceto nos casos em que os mecanismos de defeitos foram descritos para a valência dos íons nos sítios B^{2+} , e para todos os mecanismos de defeitos foi usado reações de estado sólido descritas através da notação de Kroger –Vink [190].

4.2.1 Energia de solução para os mecanismos de defeitos

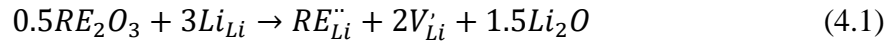
As energias de solução para todos os tipos de mecanismos de defeitos envolvendo as diversas possibilidades de reação de estado sólido (**Tabelas 4.7 e 4.8**) foram calculadas combinando a incorporação do íon dopante terras –raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}) nos sítios hospedeiros (Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e P^{5+}) da matriz dos ortofosfatos, como também pela combinação do balanço energético entre as energias da rede de todos os óxidos precursores, dos óxidos dopantes terras –raras, com o tipo de mecanismo de defeito apropriado, juntamente com as energias de formação para cada tipo de defeito.

Os processos envolvendo as energias de solução, energia da rede, e a energia dos defeitos para todos os mecanismos de defeitos, tornam-se fatores cruciais auxiliando de forma direta a análise dos efeitos de dopagens dos íons terras –raras quando incorporadas no LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}$, Sr e Ca). Os valores obtidos neste trabalho para a energia de solução foram comparadas aos diversos mecanismos de defeitos, levando em consideração a associação e influência com o raio iônico [25] do íon dopante quando incorporado aos sítios de cada matriz.

Deste modo, diversas possibilidades de dopagens foram consideradas para o cálculo da energia de solução, em que os resultados envolvendo as menores energias de solução fornecerão as condições que indicarão quais os tipos de mecanismos de defeitos

serão os mais favoráveis (prováveis) para serem criados na estrutura da família dos compostos dos ortofosfatos.

A **Tabela 4.8** mostra de forma geral os mecanismos de defeitos necessários para a incorporação do íon dopante de terras –raras nos sítios hospedeiros do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca). Para o caso do ortofosfato de lítio –estrôncio (LiSrPO_4), por exemplo, o mecanismo de defeito será descrito por uma reação de estado sólido balanceada considerando para a incorporação dos íons RE^{3+} no sítio de Li^+ , com compensação de carga por vacância de lítio, sendo expresso pela seguinte equação:



A energia de solução (E_{Sol}) correspondente ao mecanismo de defeito associado à incorporação do dopante no sítio de Li^+ , relacionada com a equação 4.1, é dada pela equação 4.2:

$$E_{\text{Sol}} = E_{\text{def}}(\text{RE}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet}) + 2E_{\text{def}}(\text{V}_{\text{Li}}') + 1.5E_{\text{rede}}(\text{Li}_2\text{O}) - 0.5E_{\text{rede}}(\text{RE}_2\text{O}_3) \quad (4.2)$$

em que os termos $[E_{\text{rede}}^{(\text{Li}_2\text{O})}]$ e $[E_{\text{rede}}^{(\text{RE}_2\text{O}_3)}]$ são respectivamente, as energias de formação da rede do óxido precursor e do óxido dopante, juntamente com os termos (E_{def}) que são as correspondentes energias de formação para cada defeito.

Todas as energias de solução calculadas para os mecanismos de defeitos foram relacionadas para cada processo de incorporação dos íons dopantes (**Tabelas 4.7 e 4.8**), e também foram calculadas sistematicamente a partir dos valores correspondentes das energias de formação associado a cada defeito.

Estas energias foram calculadas tendo como base um procedimento similar aos utilizados nas **equações 4.1 e 4.2**, de forma que todas as energias de solução resultantes foram divididas por número de defeitos envolvidos para cada mecanismo de reação. Este procedimento fornece uma análise sistemática dos valores das energias relativas para todas as incorporações associadas aos diferentes dopantes que podem ser incorporados em cada sítio da matriz da família do ortofosfato.

Tabela 4.7: Tipos de mecanismos de defeitos para a incorporação dos íons RE^{3+} na estrutura do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal [92,95].

Sítio	Compensação de cargas	Mecanismos de defeitos
Li⁺	Vacância de lítio	$0.5RE_2O_3 + 3Li_{Li} \rightarrow RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 2V_{Li}^{\bullet} + 1.5Li_2O$
	Vacância de divalente	$RE_2O_3 + 2Li_{Li} + 2B_B \rightarrow 2RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 2V_B^{\bullet\bullet} + Li_2O + 2BO$
	Vacância de fósforo	$2.5RE_2O_3 + 5Li_{Li} + 2P_P \rightarrow 5RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 2V_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2.5Li_2O + P_2O_5$
	Oxigênio intersticial	$RE_2O_3 + 2Li_{Li} \rightarrow 2RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 2O_i^{\bullet\bullet} + Li_2O$
	Anti-sítio (Li_B^{\bullet})	$RE_2O_3 + Li_2O + 2Li_{Li} + 4B_B \rightarrow 2RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 4Li_B^{\bullet} + 4BO$
	Anti-sítio ($Li_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$)	$2RE_2O_3 + 4Li_{Li} + 2P_P \rightarrow 4RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 2Li_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + Li_2O + P_2O_5$
	Anti-sítio ($B_P^{\bullet\bullet\bullet}$)	$3RE_2O_3 + 6Li_{Li} + 4P_P + 4BO \rightarrow 6RE_{Li}^{\bullet\bullet} + 4B_P^{\bullet\bullet\bullet} + 3Li_2O + 2P_2O_5$
B²⁺	Vacância de lítio	$RE_2O_3 + 2Li_{Li} + 2B_B \rightarrow 2RE_B^{\bullet} + 2V_{Li}^{\bullet} + Li_2O + 2BO$
	Vacância de divalente	$RE_2O_3 + 3B_B \rightarrow 2RE_B^{\bullet} + V_B^{\bullet\bullet} + 3BO$
	Vacância de fósforo	$2.5RE_2O_3 + P_P + 5B_B \rightarrow 5RE_B^{\bullet} + V_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 0.5P_2O_5 + 5BO$
	Oxigênio intersticial	$RE_2O_3 + 2B_B \rightarrow 2RE_B^{\bullet} + O_i^{\bullet\bullet} + 2BO$
	Anti-sítio (Li_B^{\bullet})	$RE_2O_3 + Li_2O + 4B_B \rightarrow 2RE_B^{\bullet} + 2Li_B^{\bullet} + 4BO$
	Anti-sítio ($Li_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$)	$4RE_2O_3 + Li_2O + 8B_B \rightarrow 8RE_B^{\bullet} + 2Li_P^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + P_2O_5 + 8BO$
	Anti-sítio ($B_P^{\bullet\bullet\bullet}$)	$1.5RE_2O_3 + P_P + 3B_B \rightarrow 3RE_B^{\bullet} + B_P^{\bullet\bullet\bullet} + 0.5P_2O_5 + 2BO$
P⁵⁺	Lítio intersticial	$RE_2O_3 + 2P_P + 2Li_2O \rightarrow 2RE_P^{\bullet\bullet} + 4Li_i^{\bullet} + P_2O_5$
	Divalente intersticial	$RE_2O_3 + 2P_P + 2BO \rightarrow 2RE_P^{\bullet\bullet} + 2B_i^{\bullet\bullet} + P_2O_5$
	Fósforo intersticial	$5RE_2O_3 + 10P_P \rightarrow 10RE_P^{\bullet\bullet} + 4P_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3P_2O_5$
	Vacância de oxigênio	$RE_2O_3 + 2P_P + 2O_0 \rightarrow 2RE_P^{\bullet\bullet} + 2V_O^{\bullet\bullet} + P_2O_5$
	Anti-sítio (B_{Li}^{\bullet})	$RE_2O_3 + 2P_P + 4Li_{Li} + 4BO \rightarrow 2RE_P^{\bullet\bullet} + 4B_{Li}^{\bullet} + P_2O_5 + 2Li_2O$
	Anti-sítio ($P_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$)	$2RE_2O_3 + 4P_P + 2Li_{Li} \rightarrow 4RE_P^{\bullet\bullet} + 2P_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + P_2O_5 + Li_2O$
	Anti-sítio ($P_B^{\bullet\bullet\bullet}$)	$1.5RE_2O_3 + 3P_P + 2B_B \rightarrow 3RE_P^{\bullet\bullet} + 2P_B^{\bullet\bullet\bullet} + 0.5P_2O_5 + 2BO$

Tabela 4.8: Tipos de mecanismos de defeitos para a incorporação dos íons RE^{2+} na estrutura do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal [92,95].

Sítio	Compensação de cargas	Mecanismos de defeitos
Li⁺	Vacância de lítio	$REO + 2Li_{Li} \rightarrow RE_{Li}^{\cdot} + V_{Li}^{\cdot} + Li_2O$
	Vacância de divalente	$2REO + 2Li_{Li} + B_B \rightarrow 2RE_{Li}^{\cdot} + V_B^{\cdot} + Li_2O + BO$
	Vacância de fósforo	$10REO + 10Li_{Li} + 2P_P \rightarrow 10RE_{Li}^{\cdot} + 2V_P^{\cdot} + 5Li_2O + P_2O_5$
	Oxigênio intersticial	$2REO + 2Li_{Li} \rightarrow 2RE_{Li}^{\cdot} + O_i^{\cdot} + Li_2O$
	Anti-sítio (Li_B^{\cdot})	$REO + Li_{Li} + B_B \rightarrow RE_{Li}^{\cdot} + Li_B^{\cdot} + BO$
	Anti-sítio (Li_P^{\cdot})	$8REO + 8Li_{Li} + 2P_P \rightarrow 8RE_{Li}^{\cdot} + 2Li_P^{\cdot} + 3Li_2O + P_2O_5$
	Anti-sítio (B_P^{\cdot})	$6REO + 6Li_{Li} + 2P_P + 2BO \rightarrow 6RE_{Li}^{\cdot} + 2B_P^{\cdot} + 3Li_2O + P_2O_5$
B²⁺	Sem compensação de carga	$REO + B_B \rightarrow RE_B^X + BO$
	Lítio intersticial	$4REO + 6Li_2O + 4P_P \rightarrow 4RE_P^{\cdot} + 12Li_i^{\cdot} + 2P_2O_5$
P⁵⁺	Divalente intersticial	$2REO + 2P_P + 3BO \rightarrow 2RE_P^{\cdot} + 3B_i^{\cdot} + P_2O_5$
	Fósforo intersticial	$5REO + 25P_P \rightarrow 5RE_P^{\cdot} + 3B_i^{\cdot} + P_2O_5$
	Vacância de oxigênio	$2REO + 2P_P + 3O_O \rightarrow 2RE_P^{\cdot} + 3V_O^{\cdot} + P_2O_5$
	Anti-sítio (B_{Li}^{\cdot})	$2REO + 2P_P + 6Li_{Li} + 6BO \rightarrow 2RE_P^{\cdot} + 6B_{Li}^{\cdot} + P_2O_5 + 3Li_2O$
	Anti-sítio (P_{Li}^{\cdot})	$4REO + 4P_P + 3Li_{Li} \rightarrow 4RE_P^{\cdot} + 3P_{Li}^{\cdot} + 0.5P_2O_5 + 1.5Li_2O$
	Anti-sítio (P_B^{\cdot})	$REO + P_P + B_B \rightarrow RE_P^{\cdot} + P_B^{\cdot} + BO$

O mecanismo de defeito com a menor energia de solução será considerado o defeito mais provável de ocorrer, o que tornará a menor energia de solução como sendo a energia necessária mais susceptível para a incorporação do íon no sítio da matriz do ortofosfato.

Os resultados envolvendo todos os tipos de defeitos foram calculados a temperatura de 0K. Nas Tabelas 4.9 e 4.10 são exibidas as energias de formação da rede para as matrizes das estruturas, como também as energias dos óxidos precursores e dos óxidos dopantes de cada íon terra-rara estudado neste trabalho.

Tabela 4.9: Energia de formação da rede e por íon (eV) para as estruturas do LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca) e para todos os óxidos precursores básicos.

Ortofosfatos	Energia da rede (eV)	Energia da rede (eV/íon)
LiBaPO ₄	-471,25	-235,62
LiSrPO ₄	-1428,05	-238,00
LiCaPO ₄	-1436,37	-239,39

Óxidos	Energia da rede (eV)	Energia da rede (eV/íon)
BaO	-65,68	-32,84
SrO	-71,59	-35,79
Li ₂ O	-70,86	-35,43
CaO	-75,67	-37,83
P ₂ O ₅	-720,20	-360,10

Tabela 4.10: Energia de formação da rede (eV) para todos os óxidos precursores de terras – raras envolvendo as estruturas do LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

Óxidos	LiSrPO ₄	LiCaPO ₄
Dy ₂ O ₃	-134,30	-134,50
Tb ₂ O ₃	-133,81	-133,79
Gd ₂ O ₃	-131,37	-131,97
Eu ₂ O ₃	-132,43	-132,47
EuO	-34,11	-34,05
Sm ₂ O ₃	-131,21	-131,12
Nd ₂ O ₃	-128,98	-129,07
Pr ₂ O ₃	-128,06	-128,12
Ce ₂ O ₃	-126,75	-126,98
La ₂ O ₃	-128,79	-128,69

Óxidos	LiBaPO ₄
Eu ₂ O ₃	-132,32
EuO	-34,15

Na **Tabela 4.11** estão reportadas as energias de formação da rede (eV) para todos os defeitos intrínsecos, tais como, os defeitos formados por vacâncias, intersticiais e anti –sítios para as matrizes dos compostos dos ortofosfatos. As energias de formação dos defeitos intrínsecos foram calculadas para uma diversidade de posições e assim foram levados em consideração os defeitos que apresentaram as menores de energias, buscando minimizar todos os processos envolvendo os custos computacionais, como também as interações que ocorrem entre os íons que compõem a rede de cada matriz.

A obtenção das energias produzidas por estes tipos de defeitos, são necessárias para calcular as energias de solução e consequentemente estudar a formação de todos os defeitos extrínsecos relacionados aos processos de dopagens, como também os defeitos envolvendo os mecanismos de reação associados com os cálculos da soma da valência de ligação (BVS) e os resultados envolvendo o estudo da redução da valência dos íons Európio, como já citado em seções anteriores.

Tabela 4.11: Energia de formação da rede (eV) para os tipos de defeitos intrínsecos envolvendo as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

Defeitos	LiBaPO_4	LiSrPO_4	LiCaPO_4
Vacâncias	V_{Ca}''		21,33
	V_P''''	153,20	150,93
	V_O''	22,86	23,71
	V_{Li}'	9,69	9,74
	V_{Sr}''		8,61
	V_{Ba}''	20,67	
		18,42	
Interstícios	Ca_i''		-16,19
	Li_i'	-7,25	-7,31
	Sr_i''		-6,41
	Ba_i''	-12,86	
	P_i''''	-11,34	
	O_i''	-123,61	-118,16
Anti sítios			-122,31
	Li_{Ba}'	-13,64	-15,79
	Ba_P''''		
	Ba_{Li}'	8,57	
	Ca_{Li}'	132,63	
	Li_{Sr}'	-4,16	
	Li_P''''		-10,76
	Li_{Ca}'		
	Sr_P''''	11,60	
	Sr_{Li}'	140,43	138,83
	Ca_P''''		140,70
	P_{Ba}''''		12,43
	P_{Li}''''	128,94	
	P_{Sr}''''	-6,52	
	P_{Ca}''''		124,67
		-107,92	
		-118,91	-115,18
			-107,43
			-107,53

Deste modo, as energias de formação apresentadas na **Tabela 4.11** foram obtidas e consideradas neste trabalho para os tipos de defeitos não –ligados. As características básicas entre os tipos de defeitos não –ligados e os ligados estão associadas às

interações eletrostáticas que ocorrem para os pares de defeitos, como sendo devido a região de aproximação entre o número de defeitos criados.

Por exemplo, no defeito ligado, são considerados que os defeitos interagem com uma maior intensidade, justamente pelo fato de que na região do defeito, existem pares de defeitos fortemente ligados entre si, formando nessa região um único defeito de modo que os processos energéticos e o balanceamento das valências dos íons ocorrem de modo local. Já nos defeitos não –ligados, todas as espécies envolvidas durante a formação dos defeitos são estabelecidas por defeitos que estão dispersos na rede da estrutura e que não apresentam uma interação mútua, fazendo com que nesta região apresente de forma computacional, um menor custo energético, ou seja, uma menor energia de rede que ocorre devido a pequenas perturbações entre íons envolvidos na região defeituosa.

A obtenção da energia de formação dos defeitos extrínsecos relativos aos dopantes terras raras divalentes (RE^{2+}) e trivalentes (RE^{3+}), é um processo que calculado de forma isolada não fornece uma indicação sobre os aspectos relativos aos processos de incorporação dos dopantes na rede cristalina do $LiBPO_4$ ($B = Ba, Sr \text{ e } Ca$) mas, é um fator que influenciará diretamente nos valores da energia de solução para a família do ortofosfato de lítio.

A energia de formação para a família dos ortofosfatos estudados neste trabalho foram calculados na fase hexagonal para os elementos divalentes e trivalentes das terras –raras referentes à cada sítio da matriz está apresentada na **Tabela 5.12**.

Tabela 4.12: Energia de formação da rede (eV) para os tipos de defeitos extrínsecos em cada sítio da rede envolvendo as estruturas do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

LiSrPO₄				LiCaPO₄		
RE^{2/3+}	RE^{••}_{Li}	RE[•]_{Sr}	RE^{'''}_P	RE^{••}_{Li}	RE[•]_{Ca}	RE^{'''}_P
Dy³⁺	-25,81	-20,26	104,43	-27,92	-18,71	102,29
Tb³⁺	-25,76	-20,17	104,34	-27,86	-18,61	102,28
Gd³⁺	-25,00	-19,72	105,39	-27,23	-18,09	103,11
Eu³⁺	-24,67	-19,51	105,78	-26,94	-17,85	103,43
Eu²⁺	-4,47	1,35	130,52	-6,57	3,14	128,63
Sm³⁺	-23,92	-18,96	106,61	-26,25	-17,25	104,16
Nd³⁺	-22,88	-18,13	107,84	-25,22	-16,33	105,25
Pr³⁺	-22,26	-17,79	108,55	-24,66	-15,84	105,87
Ce³⁺	-22,10	-17,79	108,98	-24,59	-15,88	106,19
La³⁺	-23,04	-18,59	108,30	-25,46	-16,73	105,50
LiBaPO₄						
RE^{2/3+}	RE^{••}_{Li}	RE[•]_{Ba}	RE^{'''}_P			
Eu³⁺	-26,44	-21,71	106,08			
Eu²⁺	-5,11	-1,12	131,23			

4.3 Processos de dopagens por íons RE^{3+} e RE^{2+} nas estruturas do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca)

Os resultados apresentados a partir deste trabalho são possíveis examinar de forma quantitativa os efeitos ocasionados pelos mecanismos de dopagens representados pelos processos mais energeticamente favoráveis através dos quais os íons terras raras podem causar uma deformação interna na rede, tais como uma diversidade de efeitos luminescentes quando estes íons são incorporados na família dos ortofosfatos [17,99,101].

Considerando os casos das incorporações aliovalentes, que são substituições que ocorrem com íons que apresentam valência diferente da valência dos sítios, como por exemplo, as incorporações geradas por dopantes RE^{3+} . Desta forma, diversos modelos de compensação de carga foram escritos como sendo mecanismos necessários para todas as possíveis incorporações.

No entanto, para as incorporações isovalentes, que são substituições em que os íons dopantes tais como os íons RE^{2+} apresentam valência igual à valência dos sítios, como por exemplo, a substituição do íon Eu^{2+} nos sítios de Ba^{2+} , Sr^{2+} ou Ca^{2+} . Nestes casos, não são necessários mecanismos de compensação de carga para tais incorporações. Assim, diversos mecanismos de compensação de cargas foram estabelecidos para os íons dopantes terras raras quando substituídos nos dois diferentes sítios da matriz, tais como, os sítios de Li^+ e P^{5+} .

Para todos os processos de dopagens envolvendo as incorporações dos íons terras raras, as energias de solução foram calculadas tendo como base os procedimentos descritos na **seção 4.2.1** e estabelecida pela **equação 4.2**.

Na próxima seção, primeiramente serão reportados os resultados para os casos dos processos de dopagens envolvendo a incorporação dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} em todos os sítios da matriz da família do ortofosfato de lítio –bário estudados neste trabalho [92]. Em seguida, serão discutidos os resultados envolvendo os processos de dopagens com a incorporação dos íons terras raras divalentes ($RE^{2+} = Eu^{2+}$) e trivalentes ($RE^{3+} = Dy^{3+}$, Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} e La^{3+}) para as estruturas do $LiBPO_4$ (B = Sr e Ca). Para a estrutura do ortofosfato de lítio –estrôncio $LiSrPO_4$, apresentaremos resultados publicados por nosso grupo em um recente trabalho [95]. Já para o caso da

matriz do LiCaPO_4 , os resultados obtidos reforçam o grau de importância para os diversos tipos de estudos envolvendo processos de dopagens e suas aplicações.

4.3.1 Efeitos da dopagem gerados por íons RE^{3+} e RE^{2+} na estrutura do LiBPO_4 (B = Br, Ba e Ca)

Por meio da simulação atomística da estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) os nossos cálculos teóricos reportam os resultados para as energias de solução envolvendo os processos de dopagem e redução dos íons de terras –raras como serão apresentadas nos parágrafos a seguir, tendo sido calculadas através dos mecanismos de defeitos envolvendo todas as possíveis compensações de cargas como já descritos na **seção 4.2** para a incorporação dos íons terras –raras trivalentes (RE^{3+}) e divalentes (RE^{2+}), respectivamente, nos sítios hospedeiros da matriz do ortofosfato.

Os valores das menores energias de solução podem contribuir para a formação de uma rede mais compacta gerando uma menor distorção do ambiente local, e assim, tendem a apresentar uma menor simetria local. Estes resultados podem ser confirmados por nossos cálculos teóricos como ilustrado na **Figura 4.1** para o caso da incorporação do íon Eu^{3+} no LiBaPO_4 , como também será possível observar nas **Figuras 4.3 e 4.5 (b)**, para o caso dos íons RE^{3+} inseridos na matriz do LiBPO_4 (B = Sr e Ca).

A diferença relativamente pequena entre as energias da solução, envolvendo todos os mecanismos de defeitos (**Tabelas 4.7 e 4.8**), indicam a possibilidade dos íons (RE^{3+}) substituírem os sítios dos cátions divalentes (B = Ba, Sr ou Ca), demonstrando uma relação direta entre os raios efetivos dos íons que são inseridos na matriz com os íons que compõem a rede, como também a relação entre a razão da compatibilidade entre a valência dos íons dopantes e a valência dos íons hospedeiros, de modo que o mecanismo de defeito ($\text{RE}'_B + \text{Li}'_B$), envolvendo a substituição de um íons (RE^{3+}) no sítio de um íon divalente compensado por um defeito anti –sítio, como também a possibilidade do defeito formado por vacâncias de Li^+ , são os mecanismos mais energeticamente favorável.

Nossos resultados indicam que o mecanismo de defeito mais favorável para ocorrer na matriz do ortofosfato (LiBaPO_4), levando em consideração para a incorporação dos íons Eu^{3+} nos sítios de Ba^{2+} juntamente com a compensação de carga expressa pelo par de defeito formado por um anti –sítio (Li'_{Ba}), ou seja, um tipo de

defeito que envolve a mudança da posição dos íons Li^+ , ocupado originalmente por íons de Ba^{2+} .

A partir dos resultados das energias de solução (**Figuras 4.1 e 4.2**), podemos observar que apesar das energias de solução serem positivas, ainda assim são concordantes com valores reportados para outras matrizes. Desta forma, as características para as intensidades destas energias são levadas em consideração aos mecanismos de defeitos mais prováveis, e que são compatíveis com as características para as energias de solução como tem sido reportadas para outros tipos de matrizes [221–224].

Resultados experimentais baseados através da difração de raios X (XDR) têm reportado que nenhum outro produto ou composto inicial tem sido observado, implicando que os íons de Eu^{3+} são incorporados na estrutura do LiBaPO_4 e que quase não causam efeitos estruturais na composição deste composto [11]. Outros estudos também demonstram que os íons dopantes de Eu^{3+} também são incorporados com grande sucesso em outras estruturas formadas por ortofosfatos de fósforos, tais como, a família do ABaPO_4 ($\text{A} = \text{K}$ e Na) [224,225].

Resultados experimentais reportados por Puppalwar *et al.* [66] e Zhang *et al.* [91], como também, os resultados publicados atualmente nos trabalhos de Chen *et al.* [1], Kim *et al.* [8] e Wang *et al.* [76], têm demonstrado que os sítios de Ba^{2+} são os sítios preferenciais para a incorporação de íons terras –raras nesta matriz, mas estes autores não relataram o efeito produzido pelos processos de dopagens como também não levaram em consideração quais seriam os possíveis mecanismos de compensação de cargas necessários para a substituição do íon Eu^{3+} na estrutura do LiBaPO_4 .

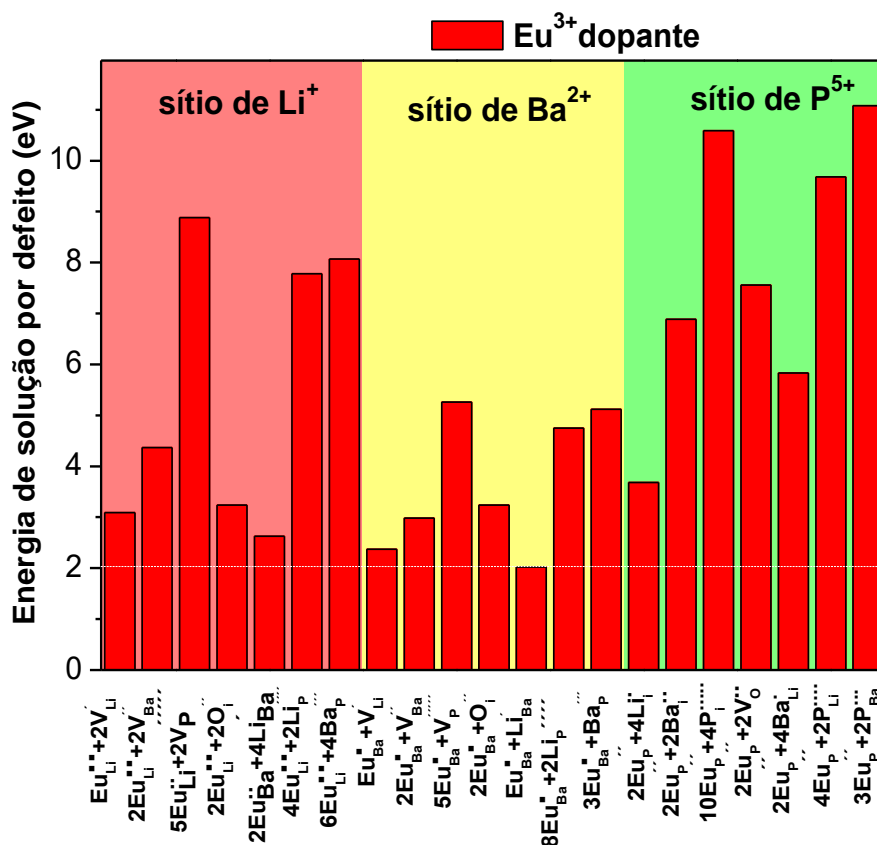


Figura 4.1: Energias de solução para incorporação dos íons Eu^{3+} no sítio de Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+} , respectivamente, para a estrutura do LiBaPO_4 na fase hexagonal [92].

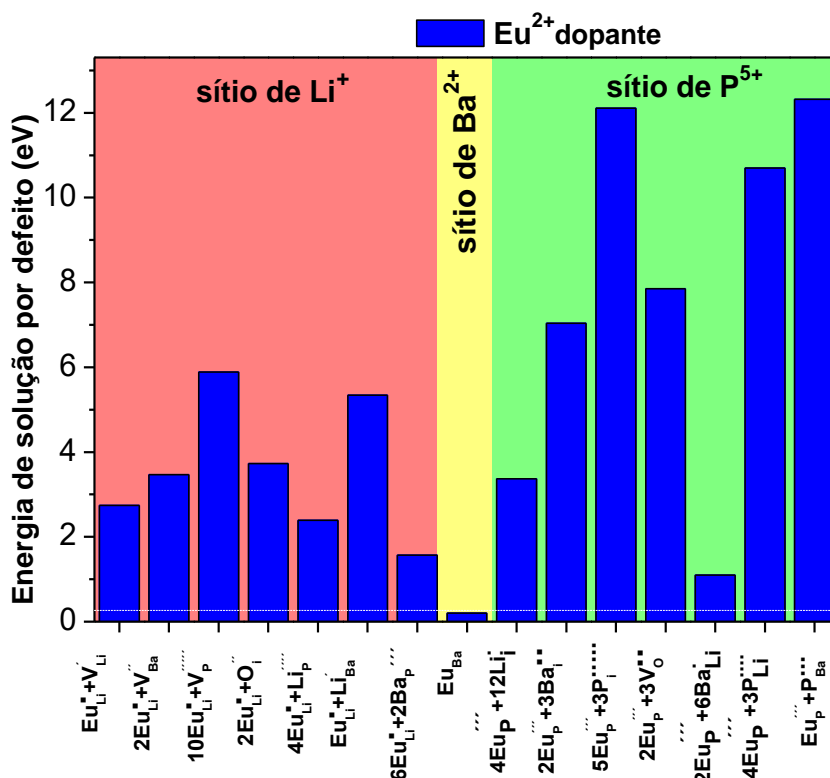
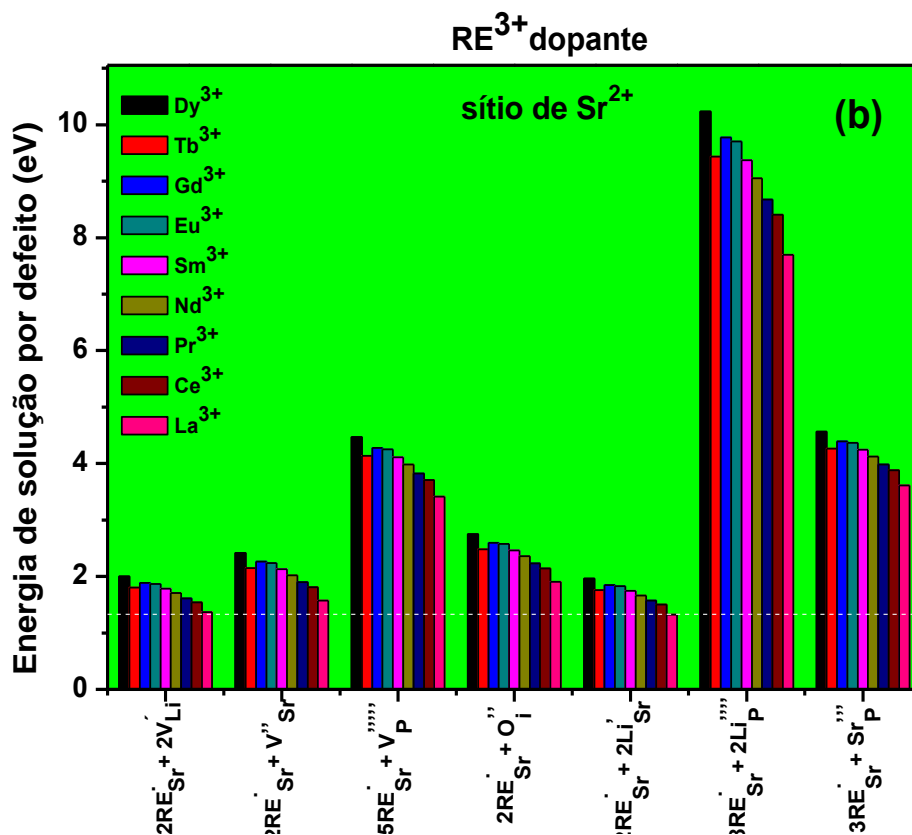
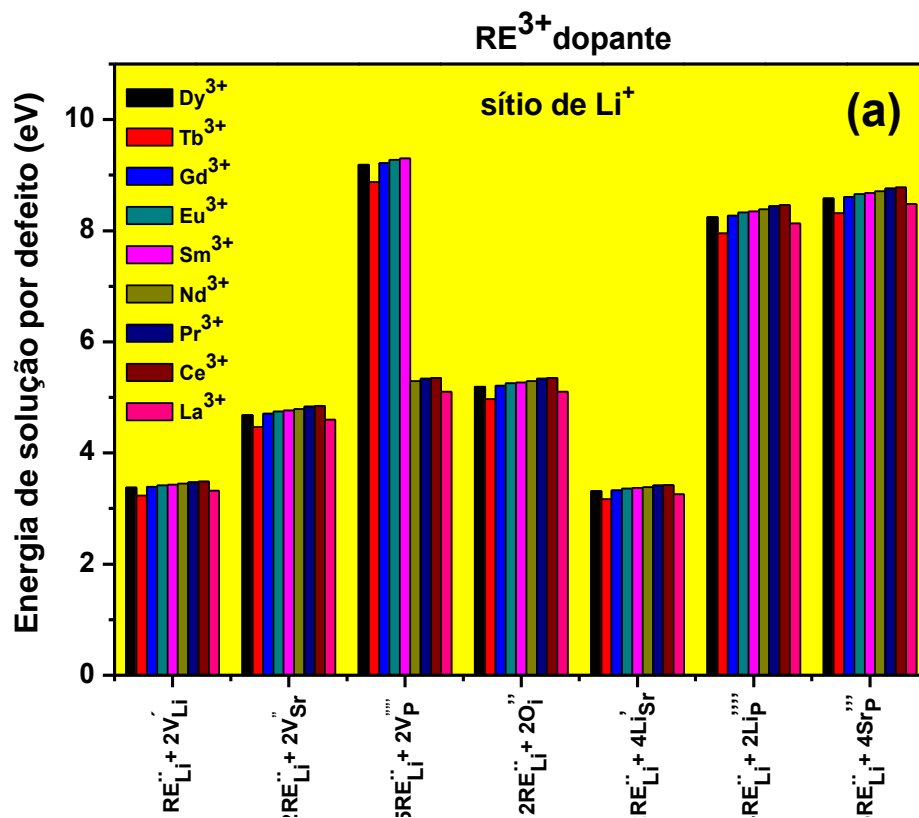


Figura 4.2: Energias de solução para incorporação dos íons Eu^{2+} no sítio de Li^+ , Ba^{2+} e P^{5+} , respectivamente, para a estrutura do LiBaPO_4 na fase hexagonal [92].

Considerando as estruturas formadas pelo ortofosfato LiBPO_4 ($B = \text{Sr}$ e Ca), temos que os resultados para os casos da incorporação dos íons dopantes terras raras divalentes e trivalentes envolvendo este fósforo, serão reportados a partir das **Figuras 4.3–4.6** para as energias de solução, que foram calculadas através de todas as possibilidades envolvendo os mecanismos de defeitos (**Tabelas 4.7 e 4.8**).

Os mecanismos de defeitos e as energias de solução demonstram uma análise sistemática da correlação entre a influência de que os íons dopantes terras raras causam nos processos de dopagens quando são incorporados na rede de cada sítio da estrutura do ortofosfato.

Nossos resultados demonstram que com base nos valores da menor de energia de solução que a incorporação dos íons terras –raras trivalentes nos sítios de Sr^{2+} e Ca^{2+} são respectivamente, mais energeticamente favoráveis do que os outros tipos de incorporação, como os que ocorrem nos sítios de Li^+ e P^{5+} (**Figuras 4.3 (a e c) e 4.4 (a e c)**), respectivamente. Nestes casos, os tipos de defeitos envolvendo os mecanismos de compensação de cargas formados por vacância de lítio (V_{Li}) seguido pelo defeito anti –sítio (Li'_{Sr}), para a estrutura do LiSrPO_4 (**Figura 4.3 (b)**). Já para o caso da estrutura do LiCaPO_4 , o defeito formado pelo mecanismo de compensação de carga será descrito pelo defeito anti –sítio (Li'_{Ca}) (**Figura 4.4 (b)**), este tipo de defeito é expressivamente o defeito mais prováveis de ocorrer na estrutura do ortofosfato LiBPO_4 ($B = \text{Sr}$ e Ca) em comparação com todos os outros mecanismos de defeitos.



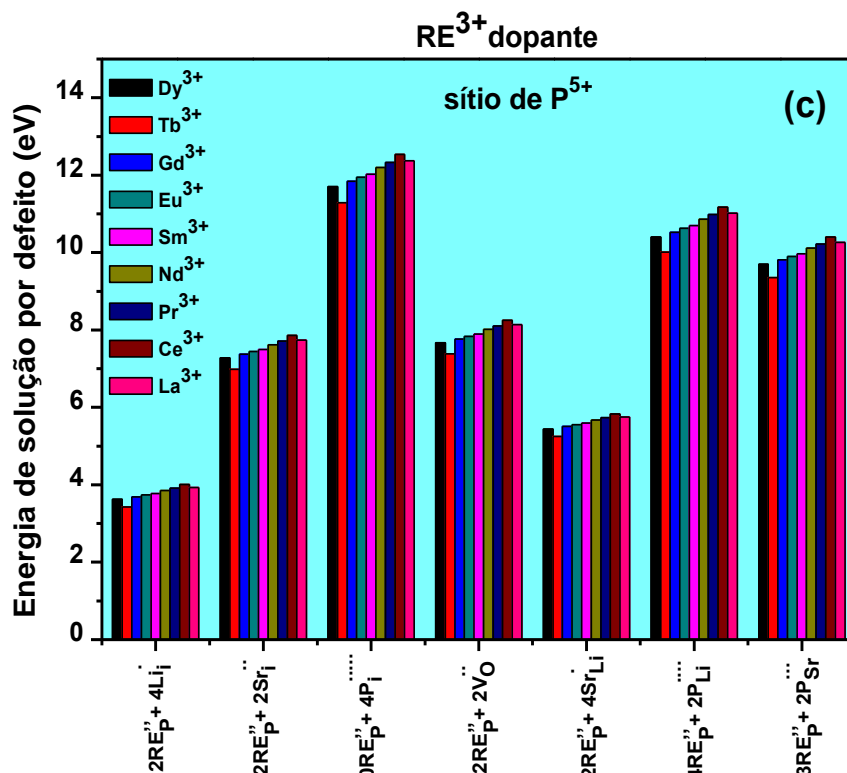
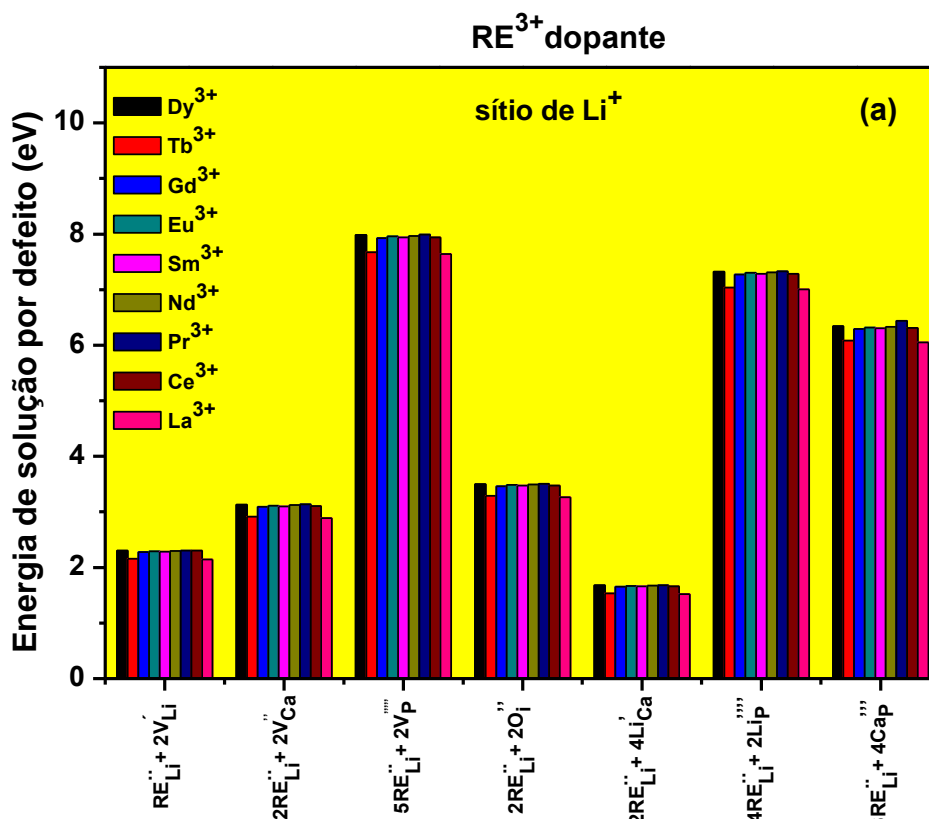


Figura 4.3: Energias de solução para a incorporação dos íons RE³⁺ nos sítios de Li⁺ (a), Sr²⁺ (b) e P⁵⁺ (c), respectivamente, para a estrutura do LiSrPO₄ na fase hexagonal 1[95].



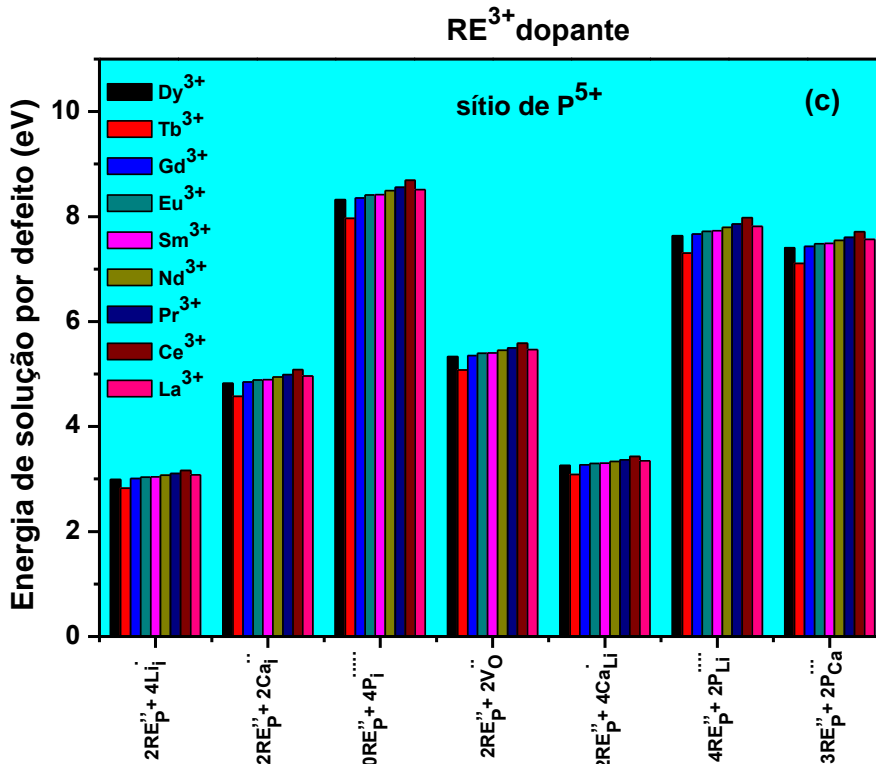
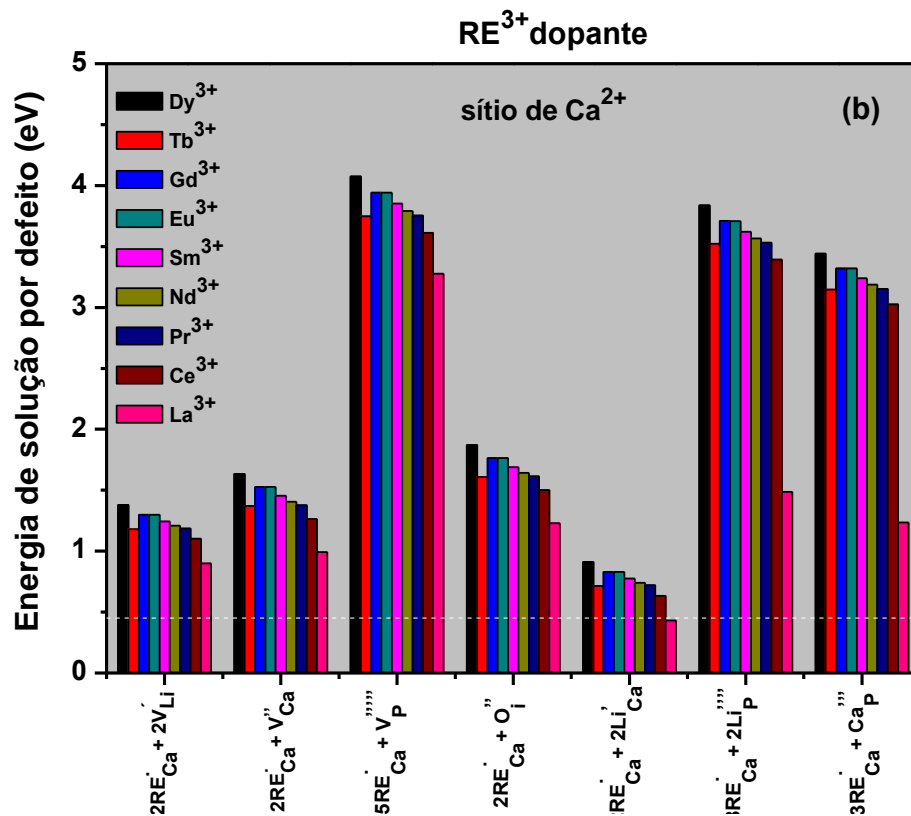


Figura 4.4: Energias de solução para a incorporação dos íons RE³⁺ nos sítios de Li⁺ (a), Ca²⁺ (b) e P⁵⁺ (c), respectivamente, para a estrutura do LiCaPO₄ na fase hexagonal.

O efeito para a menor energia de solução da rede pode está atribuída devido à pequena diferença entre o tamanho dos cátions dopantes dos elementos das terras –raras trivalentes (RE^{3+}) que variam em torno de (0,91 Å–1,03 Å) [25], em relação aos íons divalentes no estado de coordenação –8 de Sr^{2+} (1,26Å) [25] e Ca^{2+} (1,12Å) [25] presentes na matriz da família do ortofosfato lítio –cálcio. A partir dos nossos resultados podemos observar que a menor energia de solução correspondente à incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios de estrôncio e cálcio, respectivamente, contribuem diretamente para uma pequena mudança na deformação estrutural da rede quando formados pelos pares de defeitos de vacâncias e anti –sítios nos sítios da matriz.

Nossos resultados também reportam que a tendência geral para os valores das menores energias de solução envolvendo a incorporação dos íons dopantes RE^{3+} está fortemente correlacionada pela dependência do tamanho do íon dopante como também os efeitos estruturais e as interações eletrostáticas que surgem devido à diferença entre a eletronegatividade dos íons dopantes com relação aos íons da matriz.

Estas análises, revelam que a efetividade dos processos de dopagens sobre o ordenamento estrutural são avaliados entre os sítios energeticamente preferenciais, e os tipos de mecanismos de reação de defeitos que podem ser criados nesses processos de dopagens, como sendo um fator importante, pois auxiliam de forma significativa a compreensão e os resultados envolvendo estudos sobre os diversos tipo de dopagens.

Resultados reportados por Lee e Park [163], como também os trabalhos de Whiteside *et al.* [168], indicam que o modelo de compensação de carga formado por defeitos anti –sítios são os tipos de defeitos intrínsecos mais comuns como sendo os mecanismos de reação de defeito mais favoráveis para existirem nas matrizes dos fósforos do tipo olivina. Estas proposições reforçam os resultados obtidos neste trabalho, demonstrando o grau de relevância para os efeitos estruturais relacionados aos processos de dopagens que ocorrem na rede da matriz da família dos ortofosfatos em estudo.

Resultados experimentais reportados por diversos trabalhos [9,11,93,94,98] têm mostrado o efeito de dopagem a partir de medidas de difração de raio –X (XDR), como também por medidas envolvendo espectro de fotoluminência (PL), em que a incorporação dos dopantes terras raras trivalentes na estrutura do $LiBPO_4$ (B = Sr e Ca) podem ocorrer nos sítios de Sr^{2+} e Ca^{2+} , mas, nestes trabalhos, os autores não relatam os mecanismos de reação envolvendo compensação de cargas necessários para os tipos de

defeitos que podem estar envolvidos durante a incorporação dos íons RE^{3+} na rede hospedeira.

Resultados publicados por Chauhan *et al.* [3] sugerem que os defeitos gerados por vacâncias de Sr (V_{Sr}'') como mecanismos de compensação de cargas envolvidos na incorporação dos íons Gd^{3+} nos sítios de Sr^{2+} na estrutura do $LiSrPO_4$. Já nos trabalhos reportados por Pierron *et al.* [226] é sugerido que os íons Ce^{3+} podem ser incorporados no sítio de Ca^{2+} por mecanismos de compensação de cargas, mas eles não relataram quais seriam os mecanismos de reação de defeito preferidos que poderiam ser criados durante a incorporação do cátion trivalente na matriz.

Por outro lado, Dorenbos et al. [58] reportou através da relação entre as energias da configuração do nível 5d, como também o ambiente local em que defeitos gerados por vacâncias de Li^+ (V_{Li}') ou anti-sítios (Li'_{Ca}) são sugeridos como modelos de compensação de cargas envolvidos para a substituição dos íons Ce^{3+} nos sítios de Ca^{2+} na estrutura do $LiCaPO_4$.

Os resultados exibidos por Dorenbos e colaboradores [58] podem ser justificados pelos dados calculados neste trabalho, pois podemos demonstrar que a relação entre a dependência entre o tamanho do íon dopante (Ce^{3+}) pode estar relacionada com a incorporação do íon no sítio energeticamente mais favorável. No sítio de Ca^{2+} , os íons dopantes com raios iônicos com valores próximos tenderá a apresentar uma energia de solução menor, quando comparado com as energias de solução dos sítios de Li^+ e P^{5+} . No caso dos íons de Ce^{3+} , este por sua vez apresenta um tamanho iônico em torno de 1,14 Å [25], quando comparado com o tamanho do íon de Ca^{2+} (1,12 Å) [25], apresenta uma energia de solução em torno de (0,63 eV; **Fig. 4.4 (b)**), de modo que, as energias de solução para inserir o íon dopante nos sítios de Li^+ e P^{5+} , são de (1,66 eV; **Fig. 4.4 (a)**) e (3,43 eV; **Fig. 4.4 (c)**), respectivamente, como sendo de (~2,63%) e (~5,44 %) maiores do que a energia necessária para a incorporação no sítio de Ca^{2+} . Deste modo, sugerimos que ocorrerá uma menor desordem estrutural provocada pela criação do defeito anti-sítio (Li'_{Ca}) em torno da vizinhança dos íons presentes nos sítios de Ca^{2+} do que ocorrerem com os íons em torno dos sítios de Li^+ e P^{5+} .

As conclusões apresentadas por estes autores [3,58,226] basearam-se em comparações entre o raio iônico e o estado de valência dos íons RE^{3+} em relação aos sítios da matriz, e não levaram em consideração a importância para os efeitos

produzidos pela relaxação da rede, que são incluídos nos cálculos deste trabalho, e que servirá para auxiliar e fortalecer as bases de resultados para futuros estudos.

Em concordância com os resultados obtidos neste trabalho, também podemos observar nas **Figuras 4.2, 4.5 e 4.6**, que os íons dopantes Eu^{2+} também são mais energeticamente prováveis para serem substituídos nos sítios divalentes de Ba, Sr e Ca do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$). Para o ortofosfato LiBaPO_4 , a energia de solução apresentada para a incorporação dos íons Eu^{2+} (0,20 eV; **Fig. 4.2**) é da ordem de ($\sim 90,1\%$) menor do que a energia necessária para a incorporação dos íons Eu^{3+} (2,02 eV; **Fig. 4.1**), indicando que os íons Eu^{2+} quando incorporados na matriz deste fósforo são mais estáveis, apresentando uma maior compatibilidade de carga do dopante com o sítio.

Diversos trabalhos experimentais reportam que amostras de compostos formados por ortofosfatos quando produzidas tipicamente por processos envolvendo atmosferas redutoras exibem por espectroscopia de fotoluminescência (PL), uma intensidade de emissão característica dos íons Eu^{2+} , mostrando que a dopagem com íons Eu^{2+} são mais estáveis [52,57,227].

Nossos resultados também mostram que a menor energia de solução envolvendo o processo de incorporação dos íons Eu^{2+} como já apresentado na **Figura 4.2**, quando comparadas com a energia de solução dos íons Eu^{3+} , podem está associada a uma relação de desordem estrutural que surgem devido à diferença entre os tamanhos dos íons dopantes Eu^{3+} (1,12 Å) [25] e do Eu^{2+} (1,30 Å) [25] em coordenada -9, em comparação com os íons Ba^{2+} (1,47 Å) [25]. Estes processos de incorporação também são influenciados pelos efeitos eletrostáticos envolvendo a valência dos íons dopantes em relação aos íons presentes na rede da matriz, como também pelos tipos de mecanismos de defeitos, tais como o defeito anti-sítio (Li'_{Ba}) que contribui diretamente com uma pequena deformação na rede, gerando uma menor energia de solução, o que tornam os íons Eu^{2+} mais energeticamente favorável do que os íons Eu^{3+} .

Já para o caso da incorporação dos íons Eu na estrutura do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$), nossos cálculos também demonstraram que o íon Eu^{2+} é mais estável, uma vez que a energia da solução necessária para incorporar o íon Eu^{2+} é da ordem de (-0,29 eV; **Fig. 4.5**) e de (-0,54 eV; **Fig. 4.6**) apresentando uma menor energia quando comparada com a energia de solução para substituir o íon Eu^{3+} nos sítios divalentes do Sr e do Ca, cuja energia variam na ordem de (1,82 eV; **Fig.4.3 (b)**) e de (0,83 eV; **Fig. 4.4 (b)**)

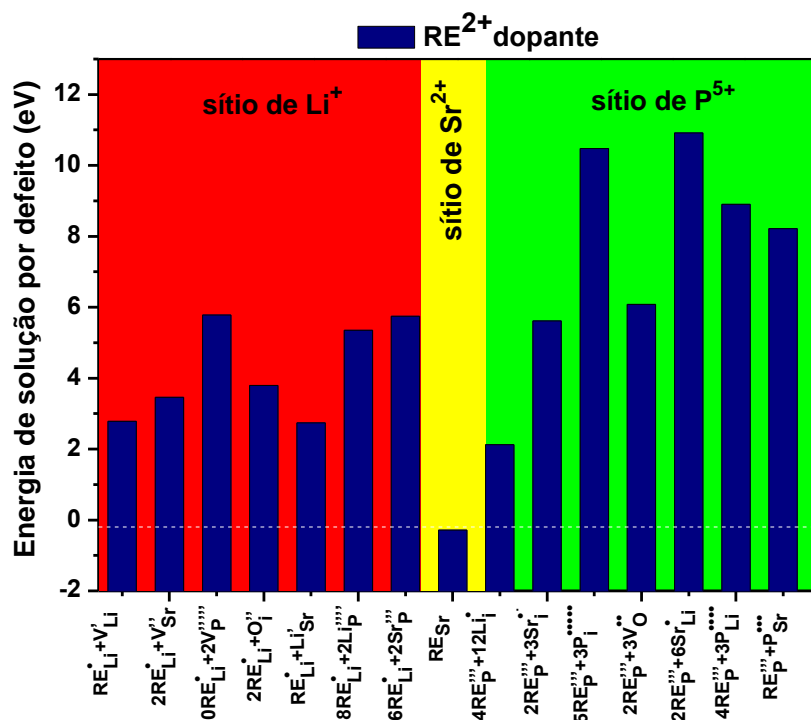


Figura 4.5: Energias de solução para a incorporação dos íons RE²⁺ nos sítios de Li⁺, Sr²⁺ e P⁵⁺, respectivamente, para a estrutura do LiSrPO₄ na fase hexagonal [95].

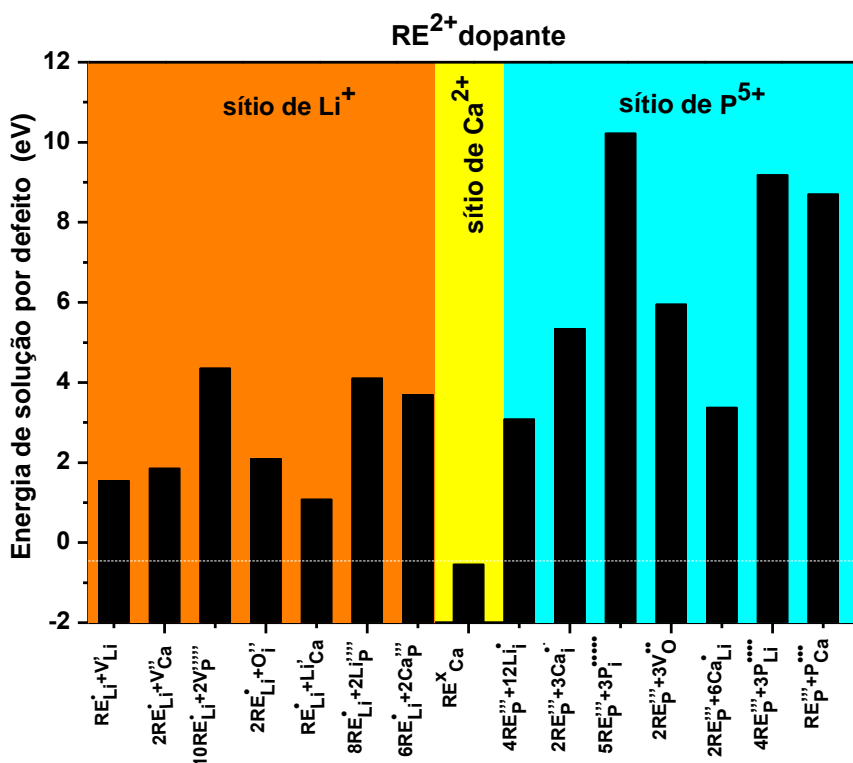


Figura 4.6: Energias de solução para a incorporação dos íons RE²⁺ nos sítios de Li⁺, Sr²⁺ e P⁵⁺, respectivamente, para a estrutura do LiCaPO₄ na fase hexagonal.

Resultados de trabalhos experimentais revelaram que amostras de LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Sr}$ e Ca) produzidas em atmosfera redutora mostram que através de resultados com base na espectroscopia de fotoluminescência (PL), que estas amostras exibem tipicamente emissão de Eu^{2+} , reportando que a dopagem com íon Eu^{2+} nestas matrizes são mais estáveis e suscetíveis de serem incorporados nos sítios divalentes desses compostos [6,9,52,82].

De forma geral, os resultados desta seção também demonstram que a menor energia de solução é um fator responsável pela incorporação dos íons Eu^{2+} e que também está relacionada com a influenciada entre o tamanho do raio iônico do dopante [25] que é adicionado na matriz da estrutura do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}$, Sr e Ca), como também com o estado de valência dos íons da rede e com a energia da solução que é criada pelo tipo de defeito que ocorre sem compensação de carga durante a relaxação da rede.

De modo que, os tamanhos dos cátions que são inseridos na matriz desempenham um papel importante na determinação da homogeneidade na rede da estrutura. Por exemplo, os íons Eu^{3+} apresentam um raio iônico no estado da coordenação -8 na ordem de $(1,06 \text{ \AA})$ [25]. Esta característica física faz com que o íon apresente uma diferença em torno de $(\sim 15,20 \text{ \%})$ menor do que o íon Eu^{2+} $(1,25 \text{ \AA})$ [25]. Assim, como os íons Eu^{2+} apresentam raios iônicos mais próximos em comparação com os íons Sr^{2+} $(1,18 \text{ \AA})$ [25], Ba^{2+} $(1,42 \text{ \AA})$ [25] e Ca^{2+} $(1,12 \text{ \AA})$ [25] tornam a incorporação dos íons Eu^{3+} serem mais energeticamente desfavoráveis (menos prováveis) do que os íons Eu^{2+} .

Portanto, nossos resultados indicam que os íons divalentes de európio têm uma maior tendência para ocupar um ambiente estrutural menos distorcido. Uma pequena diferença em torno de $(\sim 10,4\% \text{ \AA} - 13,6\% \text{ \AA})$ entre íons divalentes da rede, juntamente com o tamanho do íon dopante (Eu^{2+}), contribuem para uma menor deformação estrutural, e consequentemente, apresentam uma menor energia da solução, como reportado pelas **Figuras 4.5 e 4.6**.

Outro importante fator estudado no nosso trabalho está relacionado à distorção que a rede hospedeira e o efeito dos processos de dopagens envolvendo mecanismos de defeitos desempenham como uma função essencial, e auxiliando no estudo sobre as intensidades de emissões luminescentes causadas devido às transições dos níveis de energias dos íons ativadores terras –raras (RE^{3+}) [15,54,66,228].

Deste modo, as intensidades e as transições dos espectros de emissão dos íons RE^{3+} , podem fornecer excelentes informações sobre o ambiente local quando este íon passa ocupar a rede hospedeira, por exemplo, a simetria dos sítios ocupados pelos íons trivalentes de Eu^{3+} e Ce^{3+} está diretamente associada ao seu espectro de emissão.

Trabalhos reportados por Dhoble *et al.* [66] e Tu *et al.* [11] têm demonstrado que espectro de emissão dos íons Eu^{3+} são compostas por diversos conjuntos de linhas estreitas formadas pela intensidade das transições $4f-4f$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j = 0,1-4$) proibida do dipolo –elétrico e com uma transição ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) permitida por um par de dipolo –elétrico dominante, demonstrando transições mais intensas e dessa forma, mais sensíveis ao ambiente químico.

Diversos estudos têm revelado que os íons RE^{3+} também têm sido substituídos em outras matrizes de ortofosfatos, tais como o $KBPO_4$ ($B = Sr$ e Ba) [30,225] e no $NaBPO_4$ ($B = Ba$ e Ca) [19,229]. Outros trabalhos também demonstram que a baixa simetria é influenciada pela incorporação de dopantes (Eu^{3+}) em sítios divalentes de matrizes de ortofosfatos [11,66,81,93,94,230]. Entretanto, Zhang e colaboradores [10] sugeriram que a incorporação de uma certa quantidade de íons dopantes Ce^{3+} e Tb^{3+} também pode afetar a composição estrutural do $LiBPO_4$ ($B = Sr$ e Ca).

Para o caso da estrutura do $LiBPO_4$ ($B = Sr$ e Ca) dopado com íons RE^{3+} e RE^{2+} , resultados experimentais têm reportado que o desempenho das propriedades de luminescência emitida pelos compostos ortofosfatos demonstram que as intensidades e divisão das transições dos espectros de emissão podem fornecer excelentes condições envolvendo os aspectos estruturais quanto ao poder de incorporação do íon dopante e a distorção estrutural causada sobre o ambiente local em torno dos íons terras –raras quando estes são incorporados em matrizes de fósforos. Outro importante fator, é a forte dependência dos efeitos provocados na rede que ocorre devido à transição ($5d-4f$), como também dos processos de dopagens e a distorção da simetria do sítio envolvendo os centros luminescentes [6,9,59].

Dependendo do ambiente em torno dos sítios de Sr e Ca , a emissão a partir dos íons terras –raras ocorrem devido à transição do dipolo –magnético e do dipolo –elétrico e a probabilidade das transições são determinadas pela simetria da rede do cristal [231]. Por exemplo, a simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} no $LiSrPO_4$ e pelos íons Eu^{3+} e Ce^{3+} na matriz do $LiCaPO_4$ pode estar diretamente relacionada com o seu espectro de emissão.

A transição do dipolo –magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) pode ser observada caso os íons trivalentes de Eu ocupem um sítio com inversão de simetria, de modo que, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, só pode ser observada se não existir nenhuma inversão de simetria. Estudos propostos por Yang *et al.* [51] e Puppallwar *et al.* [66] sugerem que os íons Eu^{3+} estão situados em um sítio assimétrico sem centro de inversão. Assim, os espectros de emissão para os íons trivalentes de Eu serão compostas pela transição de dipolo-elétrico dominante por $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como sendo a transição mais intensa. Outros estudos também tem reportado que para o caso dos íons trivalentes de Ce, tais conjuntos de transições ($5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$) são permitidas por dipolo –elétrico e sensíveis aos efeitos da simetria dos sítios [58].

As deformações causadas nas redes das estruturas podem ser justificadas em termos da menor energia de solução, como sendo a energia necessária para a incorporação dos íons de RE^{3+} e RE^{2+} nos sítios das matrizes dos ortofosfatos. Deste modo, os valores das menores energias de solução são fatores que contribuem para distorção estrutural, tais como, o volume da rede gerado pela incorporação dos íons terras –raras (RE) e seus primeiros vizinhos quando inseridos na matriz da família dos ortofosfatos de lítio.

Para o caso da estrutura do LiBaPO_4 , nossos resultados demonstram que a baixa simetria está relacionada com o mecanismo de defeito mais favorável envolvendo a incorporação dos íons Eu^{3+} na matriz deste composto, e que a partir dos valores para a energia de solução envolvendo o processo de dopagem entre os íons Eu^{3+} no sítio de Ba^{2+} como sendo o sítio cristalograficamente preferencial não é elevada, sendo da ordem de (2,02 eV; **Fig. 4.1**). Esta menor energia de solução pode ser causada por uma menor distorção da rede quando o defeito é criado e que também é induzida pelo modelo de compensação de cargas formado pelo par de defeito anti –sítio de lítio –bário (Li'_{Ba}), como sendo o mecanismo de defeito energeticamente mais favorável que ocorre após a relaxação da rede em torno dos íons Eu^{3+} , e que contribuem de forma significativa para reduzir a simetria local.

Considerando o caso da estrutura formada pelo ortofosfato LiBPO_4 (B = Sr e Ca), nossos resultados também demonstram que quando comparado com resultados envolvendo níveis e transições de energias, a simetria local dos sítios pode estar diretamente correlacionada com o grau de deformação estrutural, como por exemplo, a relação entre dependência entre a energia de solução com o raio iônico juntamente

com a desordem provocada na rede da estrutura pela incorporação dos íons hospedeiros ($RE^{3+} = Eu^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}$ e Tb^{3+}) [6,13,52,53,232].

Também é importante ressaltar que a família do ortofosfato de lítio é influenciada pela criação dos mecanismos de defeitos formados pela compensação de carga mais provável de ocorrer, apresentando os menores valores para as energias de solução, como por exemplo, é o caso dos defeitos criados por uma vacância de Li^+ (V'_{Li}) e por pares de defeitos que são originados por anti-sítios (Li'_{Sr}). Estes defeitos ocorrem no caso da estrutura do $LiSrPO_4$ (**Fig. 4.3 (b)**) e pelo defeito anti-sítio (Li'_{Ca}) criado no $LiCaPO_4$ (**Fig. 4.4 (b)**).

Os resultados deste trabalho reportam que as energias de solução envolvidas nos processos de dopagens entre os íons (RE^{3+}) quando incorporados nos sítios dos cations divalentes de Sr e Ca não são altas, quando comparadas com as energias de solução dos outros sítios cristalográficos da matriz do ortofosfato em estudo.

Os valores para as energias de solução são em torno de (1,83 eV) para os íons Eu^{3+} no $LiSrPO_4$ (**Figura 4.3 (b)**), e no caso da estrutura do $LiCaPO_4$ as energias de solução para as incorporações dos íons trivalentes são menores quando comparadas com as energias de solução do $LiSrPO_4$, que apresentam valores cujas energias são de 0,83 eV para os íons Eu^{3+} e de 0,63 eV para os íons Ce^{3+} , como também apresentam uma faixa de energia que variam em torno de 0,71 – 0,77 eV, entre os dopantes ($RE^{3+} = Tb^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}$ e Pr^{3+}) como mostrado na **Figura 4.4 (b)**.

Estes resultados sugerem que nestas matrizes os íons dopantes trivalentes que apresentam menores energias de solução, juntamente com os mecanismos de defeitos e suas compensações de cargas, quando incorporado na matriz do ortofosfato causam uma menor desordem estrutural, podendo causar uma expansão ou contração após a relaxação da rede.

Recentemente diversos trabalhos também reportam resultados envolvendo mecanismos de defeitos e compensação de cargas para os processos de dopagens quando incorporados por íons terras raras Eu^{3+} e Ce^{3+} como sendo os responsáveis pela baixa simetria local [10,22,162]. Desta forma, a diminuição da simetria dos sítios aumentam a intensidade da transição dipolo –elétrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), e consequentemente, aumentam a intensidade de emissão óptica (PL) dos íons dopantes.

Outros trabalhos também reportam a importância do estudo envolvendo mecanismos de compensação de cargas como sendo os responsáveis pela redução da simetria local quando incorporados por íons Eu^{3+} [22,156,224], mas, estes autores não

reportam quais seriam os mecanismos de defeitos necessários para a ocorrência da baixa simetria.

A falta de resultados na literatura mais contundentes a respeito de quais mecanismos de defeitos podem causar uma redução da simetria estrutural para a família dos ortofosfatos estudados, justificam a plausibilidade dos resultados obtidos neste trabalho, destacando que os nossos cálculos teóricos envolvendo os efeitos da dopagens na rede das matrizes do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca), auxiliarão de forma crucial sobre o conhecimento de qual tipo de mecanismo de defeitos juntamente com a compensação de carga são necessários para melhor conduzir o desenvolvimento de sistemas e dispositivos luminescentes mais eficaz quanto a exploração de processos envolvendo dopagens e suas aplicações tecnológicas.

Nossos resultados também demonstram que a incorporação dos íons dopantes RE^{3+} que apresentam uma grande diferença no tamanho iônico [25] em relação aos sítios ocupacionais da matriz dos ortofosfatos LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca), tendem a ser mais energeticamente não favoráveis, ou seja, apresenta menor probabilidade de ser substituído com relação aos sítios hospedeiros. Estes fatores podem estar correlacionados diretamente aos processos de interações entre os íons dopantes com os íons da rede hospedeira. Isto é esperado que os efeitos eletrostáticos que ocorrem devido à diferença de eletronegatividade das valências dos íons da rede influenciem no processo de incorporação dos íons dopantes em cada matriz.

Considerando o par de defeitos que envolvem os íons fósforos (P^{5+}), como por exemplo, os defeitos formados por interstícios, vacâncias e anti-sítios, como mostrado nas **Figuras 4.1, 4.3 (c) e 4.4 (c)**, apresentam maiores intensidades em valores absolutos para as energias de formação, quando comparadas com os outros sítios catiônicos, tais como aqueles envolvendo os íons Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} e O^{2-} , como representado pela **Figura 4.1** e pelas **Figuras 4.3 e 4.4 (a) e (b)**, respectivamente, para as estruturas do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca).

Os íons RE^{3+} que apresentaram as maiores energias para serem incorporados em cada matriz, no caso do LiBaPO_4 , nossos resultados indicam que os defeitos formados pelos íons de fósforos (P^{5+}) são os tipos de mecanismos de defeitos mais difíceis de ocorrer (menos prováveis) na estrutura do material quando incorporados por íons de Eu^{3+} , e conseqüentemente apresentam as maiores energias de solução, expressas na ordem de 3,67 eV – 11,08 eV, como mostrado na **Figura 4.1**.

Dos nossos cálculos também podemos destacar que considerando as matrizes do LiBPO_4 ($B = \text{Sr}$ e Ca) e a incorporação dos íons Disprósio (Dy^{3+}) ao íon Lantânio (La^{3+}) quando formado pelo par de defeitos de interstícios de fósforo ($P_i^{\bullet\bullet}$) apresentam uma energia de solução que variam em torno de (11,70 eV – 12,37 eV) para o LiSrPO_4 (**Fig. 4.3 (c)**) e de (8,32 eV – 8,68 eV) para o composto LiCaPO_4 (**Fig. 4.4 (c)**). Assim, nossos resultados sugerem que é mais difícil para os íons P^{5+} estarem envolvidos com a incorporação dos íons RE^{3+} do que os outros sítios hospedeiros.

Os resultados deste trabalho são um indicativo que as estruturas do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}$, Sr e Ca) são mais adequadas para acomodar íons dopantes de tamanhos compatíveis com os íons da rede. Esse comportamento estrutural é atribuído à influência de que cada íon dopante gera para a energia da rede, promovendo uma maior ou menor desordem estrutural e consequentemente diferentes perturbações interatômicas que são criadas pelo potencial eletrostático, quando estes íons são inseridos na rede de cada matriz.

A perda de contribuição para a formação do par de defeito nos sítios das matrizes ocorrem devido a altos valores para a energia de solução que são necessários para a formação de um interstício de fósforo ($P_i^{\bullet\bullet}$), seguido pela formação dos defeitos gerados por vacâncias de fósforo ($V_p^{\bullet\bullet}$), e dos defeitos anti-sítios de fósforo, do que pela formação de qualquer outro tipo de defeito, resultando em uma energia de rede mais positiva.

Outro aspecto que também é destacado por nossos resultados está relacionado ao fato de que os íons P^{5+} apresentam uma carga formal e eletronegatividade muito diferente dos cátions Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} . Durante a relaxação da rede, a forte ligação covalente envolvendo a estrutura dos grupos formados pelos tetraedros de PO_4 tende a apresentar menores comprimentos de ligações médios e consequentemente mais rígidos, formando ligações mais curtas com relação aos oxigênios e seus primeiros vizinhos.

Estes aspectos físicos também são reportados recentemente no trabalho de Zhang *et al.* [233] sobre o ordenamento estrutural do LiCoPO_4 demonstrando que a estabilização dos íons de O^{2-} presentes entre os grupos formados pelos tetraedros de fósforo estão relacionados aos altos estados de valência dos íons de P^{5+} . Outro ponto também abordado por este autor é que a existência do aumento dos defeitos formados por anti –sítios na superfície da estrutura está associada a perda da estabilização dos íons oxigênio, que são responsáveis pela distorção estrutural dos tetraedros de fósforo, promovendo uma menor estabilidade estrutural no composto.

Os argumentos envolvendo a distorção estrutural dos tetraedros de fósforo são fortalecidos por nossos resultados, de modo que, os comprimentos de ligação médios que variam entre os valores calculados para as interações P –O tais como 1,559 Å; 1,536 Å e 1,528 Å, respectivamente para o LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca), conforme podem ser verificados de acordo com a **Tabela 4.7**, indicando que os defeitos formados por anti –sítios de P^{5+} , como também pela incorporação dos defeitos compensados por vacância e interstício de fósforo, como é o caso da incorporação dos íons Eu^{3+} nos sítio de P^{5+} apresentam as maiores energias de solução, tais como os valores de 10,59 eV; 11,94 eV e 8,41 eV, respectivamente, como ilustrado nas **Figuras 4.1, 4.3 e 4.4 (c)**.

Nossos resultados sugerem que menores comprimentos de ligação apresentam maiores energias de solução para as interações envolvendo os sítios de P^{5+} , devido que neste sítio, apresenta um alto grau de covalência quando comparado com os outros íons que compõem a rede de cada matriz. Isto é um indicando que a maior valência para o íon P^{5+} criam defeitos que contribuem com uma maior distorção na rede ao redor do íon dopante, pois apresentam maiores energias de solução, e dessa forma, geram uma maior dificuldade de envolver a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios dos ortofosfatos.

Outros trabalhos [176,190] relatam que os íons de estado de valência (+5) também são fortemente instáveis quando inseridos em redes cristalinas e provavelmente não são incorporados além de baixas concentrações, e que o aumento da valência está relacionada com as interações eletrostáticas que dominam a energia necessária para incorporar o íon dopante na rede de sua matriz, característica física esta que é demonstrada por nossos resultados.

4.4 Efeito da soma da valência de ligação *via* mecanismos de defeitos na estrutura do LiCaPO₄

Estudos recentes mostram que o efeito da distorção da rede provocada por íons RE³⁺ em sítios ativos podem afetar gradativamente as propriedades luminescentes de matrizes de diversos materiais [28,29,69].

Adicionalmente, ao nosso estudo envolvendo a investigação sobre a incorporação dos sítios ativos para todos os cátions terras –raras trivalentes RE³⁺, os cálculos envolvendo a soma da valência de ligação (BVS) para a estrutura do LiCaPO₄, foram realizados com base na teoria do modelo do BVS proposto nos trabalhos de Brese e O' Keeffe [127] como já mencionado na **seção 2.4** através das **equações 2.1 e 2.2**.

Este modelo BVS [127] tem sido utilizado como uma excelente ferramenta teórica que serve para a análise e avaliação do ordenamento estrutural dos compostos cristalinos através do comprimento das ligações entre as interações RE³⁺–O²⁻ e o seu estado de valência. Esta abordagem é aplicada para interpretar a variação da valência de uma ligação química devido aos aspectos relacionados à eletronegatividade gerada pela diferença da valência entre as espécies envolvidas nos processos de dopagens envolvendo íons terras –raras RE³⁺ [71,134].

A comparação entre a energia de solução por defeito requerida para a incorporação dos íons trivalentes (RE³⁺) nos sítios preferenciais de Ca²⁺ está apresentada na **Figura 4.4 (b)** e os valores para os cálculos teóricos do comprimento da ligação entre todas as interações RE³⁺–O²⁻ para a estrutura do LiCaPO₄ estão representadas na **Tabela 4.13**. Estes valores foram calculados com base nos resultados experimentais do ortofosfato de lítio –cálcio (LiCaPO₄) [98].

Os resultados para os cálculos do BVS [127] foram propostos neste trabalho com o objetivo de auxiliar na determinação do ordenamento estrutural dos sítios ativos e na valência iônica para os sítios preferenciais entre os íons terras raras (RE³⁺) no composto do LiCaPO₄, conforme é observado na **Figura 4.7**.

Tabela 4.13: Comprimento da ligação (Å) para a estrutura do LiCaPO_4 na fase hexagonal.

Comprimento da ligação da estrutura do LiCaPO_4									
$\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	Média (Å)
La ³⁺	2,391	2,532	2,388	2,468	2,482	2,593	2,590	3,183	2,578
Ce ³⁺	2,406	2,545	2,397	2,486	2,501	2,626	2,630	3,173	2,595
Pr ³⁺	2,368	2,530	2,370	2,456	2,478	2,622	2,625	3,225	2,584
Nd ³⁺	2,342	2,516	2,350	2,432	2,457	2,607	2,611	3,250	2,570
Sm ³⁺	2,300	2,498	2,321	2,391	2,423	2,573	2,573	3,294	2,546
Eu ³⁺	2,272	2,488	2,301	2,365	2,401	2,550	2,550	3,322	2,531
Gd ³⁺	2,588	2,482	2,291	2,352	2,390	2,541	2,542	3,335	2,565
Tb ³⁺	2,220	2,474	2,262	2,317	2,362	2,521	2,529	3,370	2,506
Dy ³⁺	2,225	2,474	2,267	2,321	2,365	2,516	2,522	3,367	2,507

O valor ligeiramente baixo que é observado para o estado da valência dos íons RE^{3+} (**Fig. 4.7**) está provavelmente relacionado à tensão estrutural que ocorre entre os comprimentos das ligações (**Tabela 4.13**) dos íons dopantes (RE^{3+}) com os íons oxigênio de sua vizinhança que são necessários para a incorporação destes íons no sítio preferencial de Ca^{2+} . Estes valores foram comparados com o tamanho dos comprimentos das ligações entre as interações $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ a partir do trabalho de Trzesowska *et al.* [128].

Deste forma, nossos cálculos reportam que a presença dos comprimentos das ligações teóricas que ocorrem entre as interações $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$ são sensivelmente maiores ($\sim 0,3\%$) em comparação aos comprimentos das ligações experimentais [9], conforme a **Tabela 4.5**. Estes resultados podem ser interpretados como uma característica física que passa a estimar a partir dos raios iônicos [25] efetivos como também o ambiente químico em que os íons RE^{3+} têm a tendência de ocupar no arranjo do poliedro em torno dos íons Ca^{2+} em estado de coordenação-8 [9]. De modo que, a soma da valência da ligação (BVS) [127] em função dos processos de dopagens envolvendo os mecanismos de defeitos mais prováveis para a incorporação dos íons RE^{3+} na estrutura do ortofosfato de fósforo LiCaPO_4 está apresentada na **Figura 4.7**.

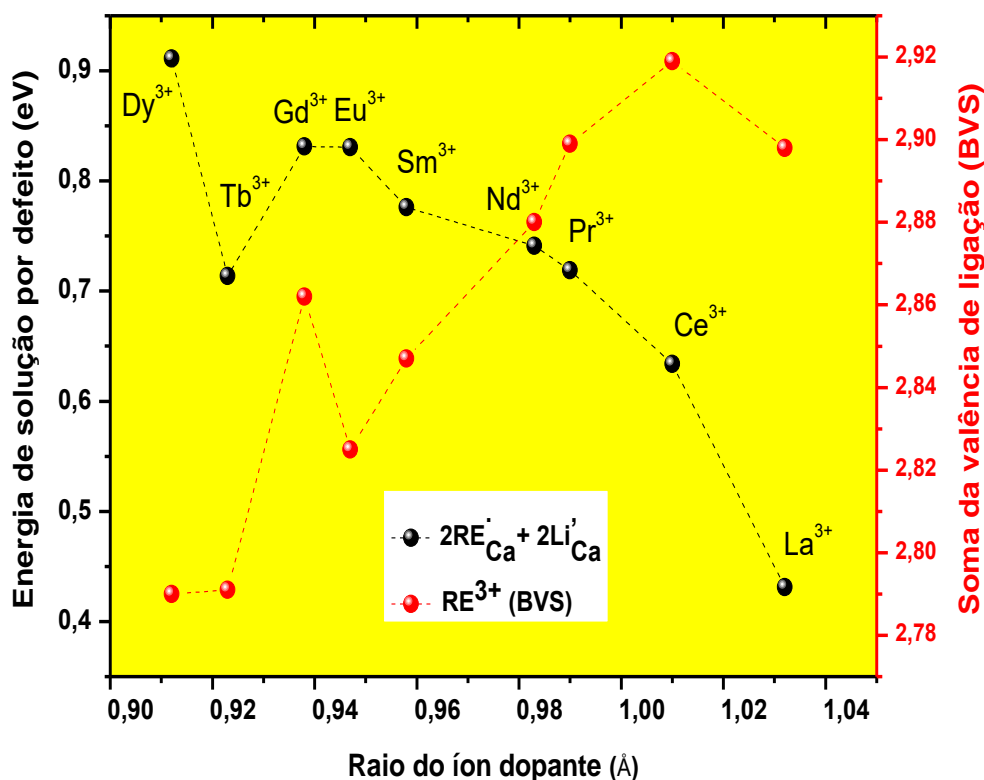


Figura 4.7: Energia de solução por defeito *via* soma da valência de ligação (BVS) para os sítios de Ca^{2+} na estrutura do $LiCaPO_4$ na fase hexagonal.

A partir dos resultados apresentados nesta seção, podemos estimar o estado da valência em que os valores para o BVS [127], envolvendo os cátions trivalentes de terras raras (**Fig. 4.7**), estão próximos e em excelente concordância com os valores esperados para os estados de oxidação efetivos em comparação com a intensidade da valência (+3) para todos os íons trivalentes (RE^{3+}).

A **Figura 4.7** mostra uma comparação entre os elementos que têm uma maior tendência de formar um estado de coordenação em torno dos íons Ca^{2+} devido apresentar uma menor energia de solução em relação aos valores do BVS [127], necessário para a incorporação dos íons RE^{3+} nos sítios dos cátions divalentes, em vez de ocupar os íons em torno dos sítios de Li^+ e P^{5+} (**Fig. 4.4 (a) e (c)**). A possibilidade de criação do par de defeito formado por anti-sítio (Li'_{Ca}) é o mecanismo mais provável para a formação e estabilização do ordenamento estrutural envolvendo a distribuição da soma da valência da ligação (BVS) para os íons RE^{3+} .

Deste modo, nossos resultados demonstram que os sítos mais estáveis em resposta à menor energia de solução, que surgem devido ao fato de que uma menor deformação na rede do LiCaPO_4 , causará uma menor perturbação eletrostática envolvendo os íons dopantes ao redor dos sítos dos íons Ca^{2+} , ou seja, uma menor perturbação local causará uma menor deformação na rede, diminuindo o comprimento da ligação entre as interações $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ e consequentemente, tenderá a uma estabilidade eletrostática na valência dos íons RE^{3+} como apresentado na **Figura 4.7**.

Resultados reportados por George *et al.* [119] e Kalaji *et al.* [118] sugerem que o estudo do sítio preferencial envolvendo efeitos de dopagem dos íons de Ce^{3+} foram investigados em termos do método da soma da valência de ligação (BVS) [127], indicando que a variação no comprimento de ligação em torno da interação $\text{Ce}^{3+} - \text{O}^{2-}$ influenciam na estimativa da estabilidade da valência normal (+3) para os íons de Ce^{3+} na matriz do hospedeiro.

Nos estudos realizados por Seto *et al.* [134] para o composto CYSON também tem mostrado uma relação direta entre o cálculo para o BVS em função dos comprimentos das ligações como um fator relevante para a distribuição do balanço de carga local, e assim, a incorporação de íons nos sítos ativos contribuiu para a estabilização dos estados de valência da rede da matriz do material.

A partir dos nossos resultados podemos destacar que o comprimento da ligação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ pode ser extensivamente estimada pelo comprimento da ligação envolvendo a interação $\text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-}$ que surgem devido à pequena diferença entre a ocupação dos sítos Ca coordenados por oxigênios mais próximos. Esta desordem estrutural é influenciada pelo defeito anti-sítio (Li'_{Ca}) criado no LiCaPO_4 .

Outro ponto importante que também pode ser destacado por nossos cálculos, é que a distribuição dos cátions (Ca^{2+}) em torno dos seus primeiros vizinhos pode alterar o comprimento da ligação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ entre a série dos íons terras raras (**Tabela 4.13**), como um resultado de uma forte interação eletrostática, que ocorre quando cátions (RE^{3+}) de diferentes raios iônicos [25] substituem os íons Ca^{2+} na rede do LiCaPO_4 .

Ao comparar, por exemplo, os íons La^{3+} (1,16 Å) com os íons Dy^{3+} (1,02 Å) quando incorporados nos sítos de Ca, pode-se observar que devido aos íons terras raras (RE^{3+}) apresentarem uma maior energia de solução (**Fig. 4.4 (b)**) provocarão uma maior distorção local na rede em torno dos íons Ca^{2+} (1,12 Å) apresentando uma maior possibilidade de deslocar os íons O^{2-} de sua posição na rede, afetando assim, a

eletronegatividade da série dos íons terras raras, e consequentemente, influenciando nos valores para a soma da valência de ligação $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$.

Deste modo, a partir dos resultados deste trabalho, podemos sugerir que o modelo de compensação de carga criado pelo defeito anti -sítio (Li'_{Ca}) fornece uma excelente indicação para a tendência dos estados de oxidação na valência dos íons RE^{3+} presentes para o ortofosfato LiCaPO_4 .

4.5 Processos de dopagem –redução dos íons $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ na estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca)

Os ortofosfatos dopados com íons Eu apresentam diversas propriedades de luminescência que dependem do estado de valência do dopante Eu. Por exemplo, o espectro de emissão dos íons Eu^{2+} quando dopado em matrizes de ortofosfatos, geralmente mostram uma larga banda com uma transição original permitida por dipolo – elétrico ($4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$) e que exibem uma ampla e forte banda de emissão na região do azul medida em 470 nm [6,9].

Resultados experimentais têm reportado que os efeitos luminescentes dos íons Eu^{2+} nas matrizes do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) são geralmente observados quando as amostras dos materiais são produzidas em atmosferas redutoras [5,6,9,196]. E para se obter íons Eu no estado divalente são comumente utilizados durante a preparação da amostra óxidos dos íons de európio no estado trivalentes (Eu_2O_3).

Os processos mais frequentemente utilizados são as aplicações envolvendo a produção da amostra em uma atmosfera contendo um agente redutor durante o comportamento da mudança da valência do íon por processos de aquecimento da amostra do material [11,161,234]. Outras técnicas também têm sido propostas para se reduzir a valência dos íons em matrizes de materiais inorgânicos, sob a aplicação de uma irradiação das amostras contendo os íons Eu(III) com valores de emissão de altas energias [162,235].

Também é bem reportado que um ambiente redutor são requisitos importantes para a mudança do estado de valência dos íons ativadores. Significativamente, em compostos formados por boratos [236], como também nos sistemas de grupos de fósforos, tais como, o LiBPO_4 (B = Ba, Sr, Ca e Mg) [9,11,24,91], nas estruturas do NaBaPO_4 [19], $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)$ [32], e BaMgSiO_4 [161] a redução da valência do íons Eu

são obtidas pela aplicação de uma atmosfera redutora, como por exemplo, misturas de gases Ar -H₂, H₂, N₂/H₂ ou CO, utilizando reações de estado –sólido durante os processos de produção e aquecimento das amostras.

Neste sentido, esta seção investiga a correlação existente entre a redução da valência dos íons $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ na família do ortofosfato LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca). Para os processos envolvendo a redução dos íons Eu, foram desenvolvidos diferentes mecanismos de defeitos para a incorporação dos íons Eu nos sítios da matriz, quando estes forem aplicados por três atmosferas ou agentes redutores, tais como, atmosfera aberta, agentes redutores de H₂(g) e CO(g), respectivamente, verificando assim, quais são os tipos de agentes redutores que possam ser mais eficientes e que conduzam melhor os processos envolvendo a redução do Eu quando aplicado em matrizes do tipo dos ortofosfatos de lítio.

As **Tabelas 4.14 –4.16**, descrevem todos os possíveis mecanismos de redução do Eu envolvendo tais atmosferas, combinando assim, os mecanismos de defeitos juntamente com os tipos de compensações de cargas necessárias para o processo de dopagem –redução do Eu.

Tabela 4.14: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera aberta para a estrutura do LiBPO_4 (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

Sítio	Compensação de cargas	Mecanismos de defeitos
Li⁺	Vacância de lítio	$0.5\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_{\text{Li}} \rightarrow \text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Li}}' + \text{Li}_2\text{O} + 0.25\text{O}_2(g)$
	Vacância de divalente	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_{\text{Li}} + \text{B}_\text{B} \rightarrow 2\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + \text{V}_\text{B}'' + \text{BO} + \text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(g)$
	Vacância de fósforo	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 5\text{Li}_{\text{Li}} + \text{P}_\text{P} \rightarrow 5\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + \text{V}_\text{P}'''' + 0.5\text{P}_2\text{O}_5 + 2.5\text{Li}_2\text{O} + 2.5\text{O}_2(g)$
	Intersticial de oxigênio	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_{\text{Li}} \rightarrow 2\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + \text{O}_\text{i}'' + \text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (Li_B')	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_{\text{Li}} + 2\text{B}_\text{B} \rightarrow 2\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + 2\text{Li}_\text{B}' + 2\text{BO} + 0.5\text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (Li_P'''')	$4\text{Eu}_2\text{O}_3 + 8\text{Li}_{\text{Li}} + 2\text{P}_\text{P} \rightarrow 8\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + 2\text{Li}_\text{P}'''' + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (B_P'')	$3\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{Li}_{\text{Li}} + 2\text{P}_\text{P} + 2\text{V}_\text{B}'' \rightarrow 6\text{Eu}_{\text{Li}}^{\cdot} + 2\text{B}_\text{P}'' + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(g)$
B²⁺	Sem compensação de carga	$0.5\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_\text{B} \rightarrow \text{Eu}_\text{B}^\text{X} + \text{BO} + 0.25\text{O}_2(g)$
P⁵⁺	Intersticial de lítio	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{P}_\text{P} \rightarrow 2\text{Eu}_\text{P}'' + 6\text{Li}_\text{i}' + \text{P}_2\text{O}_5 + 0.5\text{O}_2(g)$
	Intersticial de divalente	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{BO} + 2\text{P}_\text{P} \rightarrow 2\text{Eu}_\text{P}'' + 3\text{B}_\text{i}'' + \text{P}_2\text{O}_5 + 0.5\text{O}_2(g)$
	Intersticial de fósforo	$2.5\text{Eu}_2\text{O}_3 + 5\text{P}_\text{P} \rightarrow 5\text{Eu}_\text{P}'' + 3\text{P}_\text{i}'''' + \text{P}_2\text{O}_5 + 1.25\text{O}_2(g)$
	Vacância de oxigênio	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_\text{O} + 2\text{P}_\text{P} \rightarrow 2\text{Eu}_\text{P}'' + 3\text{V}_\text{O}'' + \text{P}_2\text{O}_5 + 0.5\text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (B_Li')	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{P}_\text{P} + 6\text{BO} \rightarrow 2\text{Eu}_\text{P}'' + 6\text{B}_\text{Li}' + \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Li}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (P_Li'''')	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 4\text{P}_\text{P} + 3\text{Li}_{\text{Li}} \rightarrow 4\text{Eu}_\text{P}'' + 3\text{P}_\text{i}'''' + 0.5\text{P}_2\text{O}_5 + 1.5\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2(g)$
	Anti-sítio (P_B'')	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 2\text{P}_\text{P} + 2\text{B}_\text{B} \rightarrow 2\text{Eu}_\text{P}'' + 2\text{P}_\text{B}'' + 2\text{BO} + 0.5\text{O}_2(g)$

Tabela 4.15: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera de H_2 para a estrutura do $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

Sítio	Compensação de cargas	Mecanismos de defeitos
Li⁺	Vacância de lítio	$0.5Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + 0.5H_2(g) \rightarrow Eu_{Li}^{\bullet} + V_{Li}' + Li_2O + 0.5H_2O(g)$
	Vacância de divalente	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + B_B + H_2(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\bullet} + V_B'' + Li_2O + BO + H_2O(g)$
	Vacância de fósforo	$2.5Eu_2O_3 + 5Li_{Li} + P_P + 2.5H_2(g) \rightarrow 5Eu_{Li}^{\bullet} + V_P'''' + 2.5Li_2O + 0.5P_2O_5 + 2.5H_2O(g)$
	Intersticial de oxigênio	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + H_2(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\bullet} + O_i'' + Li_2O + H_2O(g)$
	Anti-sítio (Li_B')	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + 2B_B + H_2(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\bullet} + 2Li_B' + 2BO + H_2O(g)$
	Anti-sítio (Li_P'''')	$4Eu_2O_3 + 8Li_{Li} + 2P_P + 4H_2(g) \rightarrow 8Eu_{Li}^{\bullet} + 2Li_P'''' + 3Li_2O + P_2O_5 + 4H_2O(g)$
	Anti-sítio (B_P''')	$3Eu_2O_3 + 6Li_{Li} + 2V_{Ba}'' + 2P_P + H_2(g) \rightarrow 6Eu_{Li}^{\bullet} + 2Ba_P''' + 3Li_2O + P_2O_5 + H_2O(g)$
B²⁺	Sem compensação de cargas	$0.5Eu_2O_3 + B_B + 0.5H_2(g) \rightarrow Eu_B^x + BO + 0.5H_2O(g)$
	Lítio intersticial	$Eu_2O_3 + 3Li_2O + 2P_P + H_2(g) \rightarrow 2Eu_P'' + 6Li_i' + P_2O_5 + H_2O(g)$
	Divalente intersticial	$Eu_2O_3 + 3BO + 2P_P + H_2(g) \rightarrow 2Eu_P'' + 3B_i'' + P_2O_5 + H_2O(g)$
	Fósforo intersticial	$2.5Eu_2O_3 + 5P_P + 2.5H_2(g) \rightarrow 5Eu_P'' + 3P_i'''' + P_2O_5 + 2.5H_2O(g)$
	Vacância de oxigênio	$Eu_2O_3 + 2P_P + 3O_O + H_2(g) \rightarrow 2Eu_P'' + 3V_O'' + P_2O_5 + H_2O(g)$
	Anti-sítio (B_{Li}^{\bullet})	$Eu_2O_3 + 2P_P + 6Li_{Li} + BO + H_2(g) \rightarrow 2Eu_P'' + 6B_{Li}^{\bullet} + P_2O_5 + 3Li_2O + H_2O(g)$
	Anti-sítio (P_{Li}'''')	$2Eu_2O_3 + 4P_P + 3Li_{Li} + 2H_2(g) \rightarrow 4Eu_P'' + 3P_{Li}'''' + 0.5P_2O_5 + 1.5Li_2O + 2H_2O(g)$
P⁵⁺	Anti-sítio (P_B''')	$Eu_2O_3 + 2P_P + 2Ba_{Ba} + H_2(g) \rightarrow 2Eu_P'' + 2P_B''' + 2BaO + H_2O(g)$
	Anti-sítio (P_B''')	$Eu_2O_3 + 2P_P + 2B_B + H_2(g) \rightarrow 5Eu_P'' + 3P_i'''' + P_2O_5 + 2.5H_2O(g)$

Tabela 4.16: Mecanismos de defeitos envolvendo a redução do Eu em atmosfera de CO para a estrutura do LiCaPO₄ na fase hexagonal.

Sítio	Compensação de cargas	Mecanismos de defeitos
Li⁺	Vacância de lítio	$0.5Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + 0.5CO(g) \rightarrow Eu_{Li}^{\cdot} + V_{Li}^{\cdot} + Li_2O + 0.5CO_2(g)$
	Vacância de cálcio	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + Ca_{Ca} + CO(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\cdot} + V_{Ca}^{\cdot} + Li_2O + CaO + CO_2(g)$
	Vacância de fósforo	$2.5Eu_2O_3 + 5Li_{Li} + P_P + 2.5CO(g) \rightarrow 5Eu_{Li}^{\cdot} + V_P^{\cdot} + 2.5Li_2O + 0.5P_2O_5 + 2.5CO_2(g)$
	Intersticial de oxigênio	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + CO(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\cdot} + O_i^{\cdot} + Li_2O + CO_2(g)$
	Anti –sítio (Li _{Ca} ^ˆ)	$Eu_2O_3 + 2Li_{Li} + 2Ca_{Ca} + CO(g) \rightarrow 2Eu_{Li}^{\cdot} + 2Li_{Ca}^{\cdot} + 2CaO + CO_2(g)$
	Anti –sítio (Li _P ^{ˆˆˆ})	$4Eu_2O_3 + 8Li_{Li} + 2P_P + 2CO(g) \rightarrow 8Eu_{Li}^{\cdot} + 2Li_P^{\cdot} + 3Li_2O + P_2O_5 + 2CO_2(g)$
	Anti –sítio (Ca _P ^{ˆˆ})	$3Eu_2O_3 + 6Li_{Li} + 2V_{Ca}^{\cdot} + 2P_P + CO(g) \rightarrow 6Eu_{Li}^{\cdot} + 2Ca_P^{\cdot} + 3Li_2O + P_2O_5 + CO_2(g)$
Ca²⁺	Sem compensação de cargas	$0.5Eu_2O_3 + Ca_{Ca} + 0.5CO(g) \rightarrow Eu_{Ca}^x + CaO + 0.5CO_2(g)$
	Intersticial de lítio	$Eu_2O_3 + 3Li_2O + 2P_P + CO(g) \rightarrow 2Eu_P^{\cdot} + 6Li_i^{\cdot} + P_2O_5 + CO_2(g)$
	Intersticial de cálcio	$Eu_2O_3 + 3CaO + 2P_P + CO(g) \rightarrow 2Eu_P^{\cdot} + 3Ca_i^{\cdot} + P_2O_5 + CO_2(g)$
	Intersticial de fósforo	$2.5Eu_2O_3 + 2.5O_i^{\cdot} + 5P_P + 5CO(g) \rightarrow 5Eu_P^{\cdot} + 3P_i^{\cdot} + P_2O_5 + 5CO_2(g)$
P⁵⁺	Vacância de oxigênio	$Eu_2O_3 + 3O_O + 2P_P + CO(g) \rightarrow 2Eu_P^{\cdot} + 3V_O^{\cdot} + P_2O_5 + CO_2(g)$
	Anti –sítio (Ca _{Li} ^ˆ)	$Eu_2O_3 + 6Li_{Li} + 2P_P + 6CaO + CO(g) \rightarrow 2Eu_P^{\cdot} + 6Ca_i^{\cdot} + P_2O_5 + 3Li_2O + CO_2(g)$
	Anti –sítio (P _{Li} ^{ˆˆˆ})	$2Eu_2O_3 + 3Li_2O + 4P_P + 2CO(g) \rightarrow 4Eu_P^{\cdot} + 3P_{Li}^{\cdot} + 0.5P_2O_5 + 1.5Li_2O + 2CO_2(g)$
	Anti –sítio (P _{Ca} ^{ˆˆ})	$Eu_2O_3 + 2Ca_{Ca} + 2P_P + CO(g) \rightarrow 2Eu_P^{\cdot} + 2P_{Ca}^{\cdot} + 2CaO + CO_2(g)$

Para cada mecanismo de defeitos (**Tabelas 4.14 –4.16**), as energias de solução foram calculadas de modo que o estado de valência (+2) do íon de Eu fosse descrito através de reações de estado –sólido, nos quais são representados por mecanismos com ou sem compensação de carga a depender do sítio ocupado na família do ortofosfato estudado neste trabalho.

Por exemplo, o cálculo da energia de solução (E_{sol}) correspondente ao mecanismo de dopagem –redução envolvendo atmosfera aberta, agente redutor $H_2(g)$ e $CO(g)$ foram descritas respectivamente para o caso do primeiro mecanismo de defeito para o $LiCaPO_4$ aplicado a cada atmosfera ou agente redutor, como esquematizado nas **Tabelas 4.14 –4.16**, e representado pelas seguintes equações:

(i) Energia de solução para o caso da redução do Eu em atmosfera aberta:

$$E_{Sol} = E_D + E_{rede}(Li_2O) - \frac{1}{4}ED(O_2) - \frac{1}{2}EA(O^{2-}) - IE(Eu) - \frac{1}{2}E_{rede}(Eu_2O_3) \quad (4.3)$$

(ii) Energia de solução para o caso da redução do Eu em atmosfera de H_2 :

$$E_{Sol} = E_D + E_{rede}(Li_2O) - \frac{1}{2}ED(H_2O) - \frac{1}{2}EA(O^{2-}) - IE(Eu) - \frac{1}{2}E_{rede}(Eu_2O_3) + \frac{1}{2}ED(H_2) \quad (4.4)$$

(iii) Energia de solução para o caso da redução do Eu em atmosfera de CO :

$$E_{Sol} = E_D + E_{rede}(Li_2O) - \frac{1}{2}ED(CO_2) - \frac{1}{2}EA(O^{2-}) - IE(Eu) - \frac{1}{2}E_{rede}(Eu_2O_3) + \frac{1}{2}ED(CO) \quad (4.5)$$

em que os termos $E_{rede}(Li_2O)$, $E_{rede}(CaO)$ e $E_{rede}(Eu_2O_3)$ são as correspondentes energias da rede e o termo E_D , são as energias de formação para cada par de defeito. A relação que envolve a $IE(Eu)$ é a energia de ionização do íon de Eu, $D(O_2)$ é a energia de dissociação dos íons de O^{2-} , e os termos $D[(CO_2), (CO) e (H_2)]$ são os termos responsáveis pelas energias de dissociação que envolvem os gases das atmosferas redutoras.

Já os termos $D(H_2O)$ e o termo $EA(O^{2-})$, são respectivamente, as variáveis responsáveis pela energia de dissociação para a formação do vapor d'água e a soma da primeiras duas energias correspondentes às afinidades eletrônicas do íon de O^{2-} . Todas

as energias das reações que envolvem estes termos foram reportados a partir do trabalho de Rezende *et al.* [237] e estão descritos conforme a **Tabela 4.17**.

Tabela 4.17: Energias de dissociação, afinidade eletrônica e energias de ionização envolvendo os processos de redução do íon Eu na estrutura do LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca) na fase hexagonal.

Reações	Energia (eV)	
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$	D(H ₂)	4,50
$H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$	D(H ₂ O)	9,62
$CO_2(g) \rightarrow C(g) + 2O(g)$	D(CO ₂)	16,67
$CO(g) \rightarrow C(g) + O(g)$	D(CO)	11,16
$O_2(g) \rightarrow 2O(g)$	D(O ₂)	5,17
$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	EA(O ²⁻)	6,74
$Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+} + \bar{e}$	IE(Eu)	24,91

Os cálculos realizados neste trabalho demonstram que os mecanismos de defeitos relacionados aos tipos de incorporação do íon Eu nos sítios dos cátions divalentes, tais como, os sítios de Ba²⁺, Sr²⁺ e Ca²⁺ quando envolvendo o agente redutor de H₂(g), como sendo o tipo de mecanismo de menor valor energético, conforme é mostrado nas **Figuras 4.8 –4.10** para toda família do ortofosfato LiBPO₄ (B = Ba, Sr e Ca). Nossos resultados reportam que é mais favorável reduzir os íons Eu³⁺ que são introduzidos na matriz do fósforo ao estado divalente se os óxidos precursores contendo Eu (III), como o Eu₂O₃, forem calcinados em uma atmosfera, ou aplicados a um agente redutor contendo H₂(g), em vez de ser submetido a uma atmosfera de aberta, ou condicionado a um ambiente por um agente redutor contendo CO(g).

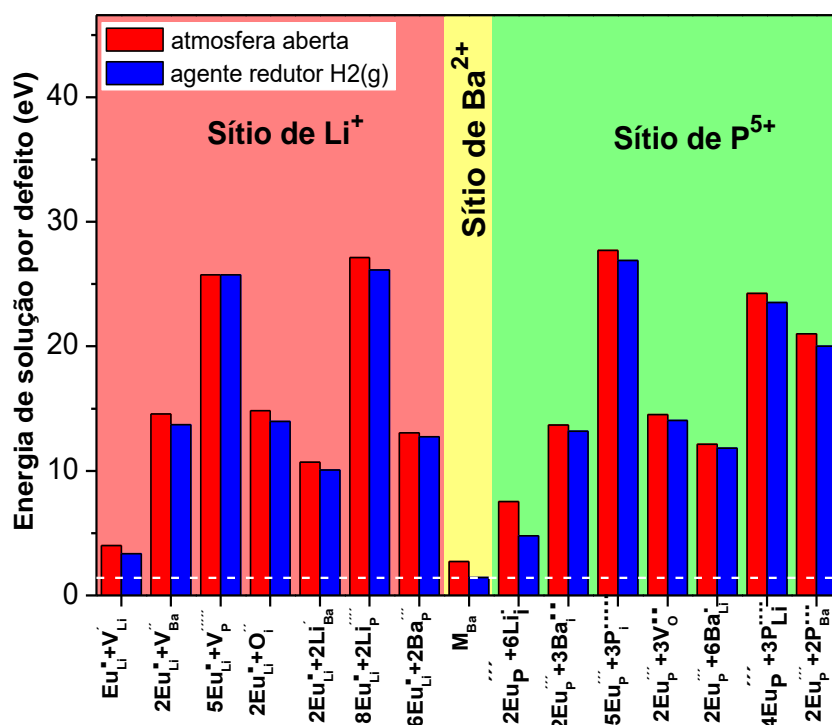


Figura 4.8: Energia de solução por defeito para a incorporação do íon Eu reduzido nos sítios de Li⁺, Ba²⁺ e P⁵⁺ para a estrutura do LiBaPO₄ na fase hexagonal [92].

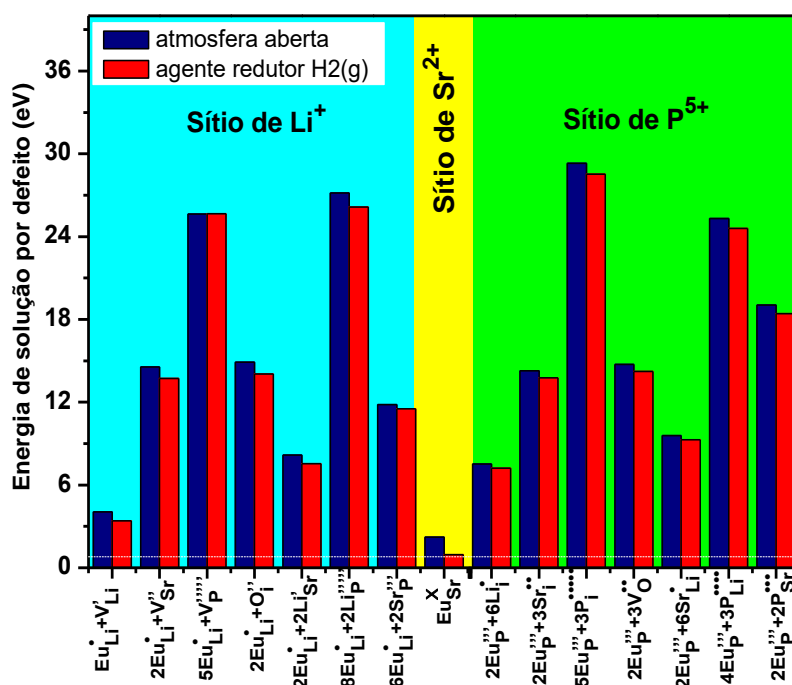


Figura 4.9: Energia de solução por defeito para a incorporação do íon Eu reduzido nos sítios de Li⁺, Sr²⁺ e P⁵⁺ para a estrutura do LiSrPO₄ na fase hexagonal [95].

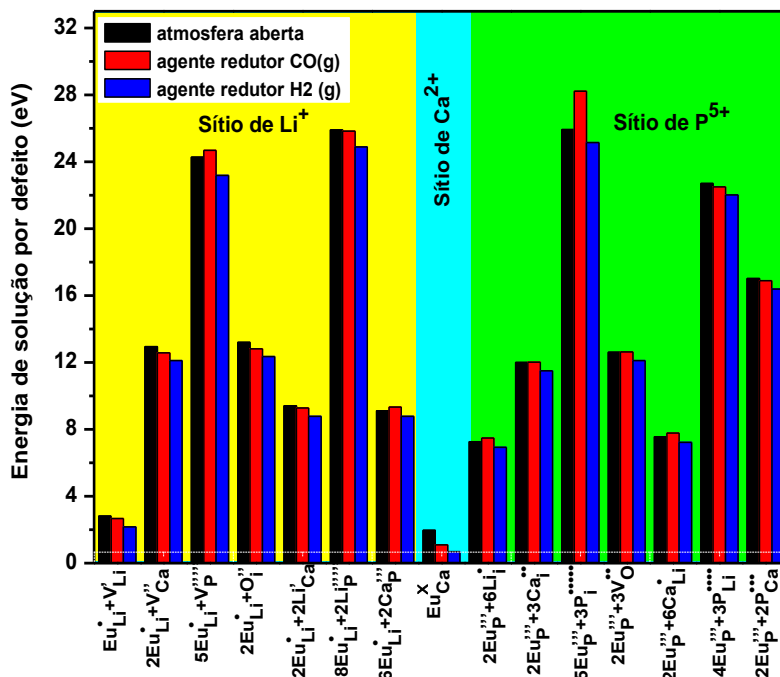


Figura 4.10: Energia de solução por defeito para a incorporação do íon Eu reduzido nos sítios de Li⁺, Ca²⁺ e P⁵⁺ para a estrutura do LiCaPO₄ na fase hexagonal.

Experimentalmente, o agente redutor de H₂(g) tem sido citado como um agente redutor eficiente e que vem sendo comumente aplicado como um agente redutor para diversas matrizes de fósforos [9,31,77]. Outros estudos reportam que o ambiente aplicado por um agente redutor de H₂(g) também tem sido empregado com sucesso para facilitar a redução dos íons Eu envolvendo matrizes de aluminatos [238,239], como também é aplicada em estudos envolvendo métodos de concentração de dopagens [72,119].

Compostos de ortofosfatos de lítio dopados com íons Eu³⁺ são obtidos quando as amostras são preparadas por método de reação de estado –sólido envolvendo atmosferas abertas sob altas temperaturas. Nestes casos, os resultados experimentais, baseados em medidas da fotoluminescência (PL), exibem somente a transição ⁵D₀ → ⁷F_J que é atribuída aos íons Eu³⁺ [11,51,196]. Este comportamento pode ser observado por nossos cálculos. Nossos resultados reportam que a energia de solução necessária para a redução dos íons Eu³⁺ sob uma atmosfera aberta apresenta um valor de (2,71 eV; **Fig. 4.8**) para a matriz do LiBaPO₄ e valores de (2,22 eV e 1,97 eV; **Fig. 4.9 e 4.10**), respectivamente,

para os casos do LiBPO_4 ($B = \text{Sr}$ e Ca). Estas energias são maiores em comparação a energia envolvida na incorporação do íon Eu^{3+} nos sítios dos cátions divalentes compensado pelos mecanismos de defeitos anti-sítios e vacâncias de lítio presentes na estrutura do LiBaPO_4 como sendo de 2,02 eV; **Fig. 4.1**, e valores de 1,82 eV e 1,86 eV; **Fig. 4.3 (b)** para o LiSrPO_4 e igual a 0,83 eV; **Fig. 4.4 (b)** no caso do LiCaPO_4 .

A comparação entre os resultados obtidos para os casos envolvendo processos de dopagens e redução dos íons Eu são indicativos que é mais provável ter íons Eu^{3+} se as amostras da família dos ortofosfatos estudados neste trabalho forem estabilizadas por exemplo, por processos de calcinação em uma atmosfera aberta.

Resultados dos trabalhos propostos por Dai [72] e Peng e colaboradores [240] revelam que os espectros de emissão das amostras dos compostos $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e BaAl_2O_4 dopada com Eu e calcinada sob uma atmosfera redutora conduzirá sistematicamente apenas a estabilização de cátions dos íons Eu^{3+} , de modo que a redução do Eu^{3+} possa ocorrer em atmosfera aberta se durante a preparação da amostra for realizada a altas temperaturas, enquanto que o uso do agente redutor de $\text{H}_2(\text{g})$ levará a uma redução da valência do íon Eu^{3+} para o estado Eu^{2+} mais eficiente.

Zhang *et al.* [9] mostrou que o aumento da intensidade do espectro de emissão da matriz do $\text{LiCaPO}_4:\text{Eu}$ quando calcinada em uma atmosfera redutora pode ser atribuída ao aumento da concentração de Eu^{2+} . Já os resultados de XANES demonstram que é mais difícil reduzir Eu^{3+} quando o agente de $\text{CO}(\text{g})$ é aplicado como um ambiente redutor devido as condições de síntese ser conduzida por processos reversíveis.

Os resultados reportados nos trabalhos [9,72,240] podem ser atribuídos por nossos cálculos que demonstram que a energia de solução para a redução do íon Eu^{3+} sob o agente redutor $\text{CO}(\text{g})$ no caso do LiCaPO_4 é de 1,09 eV (**Fig. 4.10**) tendo uma energia de solução cuja intensidade está em torno de (~62,3%) maior do que a energia necessária para reduzir o európio trivalente em um ambiente redutor de $\text{H}_2(\text{g})$, e se comparado com a estrutura do LiSrPO_4 (**Fig. 4.9**) apresentará uma energia de solução que será da ordem de (~87,2%) maior do que quando aplicado por um agente redutor $\text{H}_2(\text{g})$, mas para o caso da matriz do LiBaPO_4 (**Fig. 4.10**) terá uma tendência de ser (~32,1%) menor para reduzir em um ambiente reutor de $\text{H}_2(\text{g})$.

Deste modo, há uma forte indicação que de acordo com os processos decorrentes da redução, tais como, uma menor energia de incorporação do íon Eu^{2+} nos sítios catiônicos favorecem uma menor desordem estrutural e consequentemente a tendência da estabilização dos íons Eu^{2+} na matriz hospedeira e que os processos de formação de

defeitos são um fator importante para favorecer a formação e estabilização dos íons Eu^{2+} após os processos de síntese envolvidos na redução do Eu^{3+} .

Outro aspecto que também pode ser relacionado por nossos cálculos, é que do ponto de vista estrutural e devido aos processos de interações eletrostáticas que ocorrem entre o estado de valência, tais como a diferença de eletronegatividade, causam uma maior desordem quando os íons Eu^{3+} são incorporados nos sítios dos cátions divalentes das estruturas.

Estes aspectos demonstram que a estabilização dos íons Eu^{2+} estará associada a similaridade dos raios iônicos dos sítios ativos da matriz e como já mencionado na **seção 4.3.1** a razão da forte influência que as rígidas ligações dos grupos formados pelos PO_4 podem ser também fatores responsáveis pelo fenômeno da redução do Eu nas estruturas da família dos ortofosfatos.

Como resultado aos estímulos eletrostáticos que ocorrem entre os íons da rede quando os íons Eu são adicionados na matriz, os mecanismos de compensação de cargas descritos pelos tipos de defeitos geram uma mudança no ordenamento estrutural da rede. Assim, os pares de defeitos positivos criados quando os íons Eu^{3+} são incorporados nos sítios dos cátions divalentes, como ocorrem com os defeitos $[(\text{Eu}_B), B = \text{Ba}, \text{Sr ou Ca}]$. Estes mecanismos de defeitos são descritos pelas compensação de cargas representadas pelos defeitos anti -sítios $[(\text{Li}'_B), B = \text{Ba}, \text{Sr ou Ca}]$ e pelos defeitos formados por vacâncias de Li^+ (V_{Li}) que poderão ser criados através de cada substituição dos íons Eu^{3+} nas matrizes dos ortofosfatos, conforme seguem na **Figura 4.1** e nas **Figuras 4.3 (b) e 4.4 (b)**.

Desta forma, as cargas positivas ou negativas que surgem na desordem estrutural provocada pelos defeitos formados por vacâncias ou anti -sítios como mencionado no parágrafo acima, são transferidos para os sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} , reduzindo assim, as valências dos íons Eu^{3+} para o estado divalente do Eu^{2+} na rede do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr e Ca}$). Estes resultados, mostram que a energia da solução envolvendo os processos de redução do Eu^{3+} são mais prováveis de ocorrer se as estruturas dos ortofosfatos de lítio estiverem condicionadas em um ambiente envolvendo os agentes redutores de gases $\text{H}_2(\text{g})$, do que em uma atmosfera aberta ou compostas por gases $\text{CO}(\text{g})$.

Outro ponto importante que também pode ser observado por nossos resultados está relacionado ao fenômeno da coexistência dos íons Eu^{3+} e Eu^{2+} em matrizes de fósforos [241,242]. Nos resultados propostos por Xia *et al.* [243], a coexistência dos

íons Eu tem sido verificada por uma atmosfera redutora e confirmado por medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e por espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

No caso da família dos ortofosfatos de lítio estudados neste trabalho, há também a possibilidade da coexistência dos íons Eu nessas matrizes, já que as energias de solução responsáveis envolvendo os mecanismos de incorporação nos sítios da estrutura, em comparação com as energias de solução necessárias aos processos de redução por agentes redutores de $H_2(g)$ não são altas, sendo em torno de 0,58 eV para a estrutura do $LiBaPO_4$ (**Fig. 4.1** e **Fig. 4.8**), 0,87 eV para o $LiSrPO_4$ (**Fig. 4.3(b)** e **Fig. 4.9**), e de 0,15 eV para a matriz do $LiCaPO_4$ (**Fig. 4.4(b)** e **Fig. 4.10**).

Portanto, a partir dos nossos resultados podemos observar que as energias de solução envolvidas nos processos de redução dos íons Eu são menores do que as energias relacionadas aos efeitos de incorporação dos íons Eu^{3+} , isto é um indicativo da possibilidade da coexistência da valência dos íons Eu após as etapas de redução nas estruturas dos ortofosfatos $LiBPO_4$ (B = Ba, Sr e Ca).

Estes resultados são importantes, pois demonstram o grau de relevância para futuros estudos envolvendo mecanismos de sistemas de reação de estado –sólido como também servem de base teórica para a análise e verificação de medidas da intensidades luminescentes de dispositivos em amostras de compostos fósforos.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo da família dos ortofosfatos de lítio LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) na fase hexagonal, através da simulação computacional atomística. Todos os resultados foram obtidos com o GULP. Deste modo, foi possível estudar os efeitos envolvendo os tipos de mecanismos de defeitos intrínsecos e extrínsecos envolvendo os íons dopantes terras raras divalentes $\text{RE}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ($\text{RE}^{2+} = \text{Eu}^{2+}$) e trivalentes $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ e La^{3+}) nos sítios ativos para a família dos ortofosfatos de lítio.

De acordo com a parametrização de todas as estruturas, levando em consideração os efeitos da aplicação da polarizabilidade do íon oxigênio, foi obtido um novo conjunto de potenciais interatômicos de curto –alcance para a família do ortofosfato de lítio como também para todos os seus óxidos precursores.

Estes potenciais forneceram uma excelente reproduzibilidade dos parâmetros estruturais quando comparados com os parâmetros experimentais. Deste modo, a família dos ortofosfatos LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) foram simuladas com uma pequena diferença percentual média, na ordem de 0,08%, 1% e 0,1%, respectivamente aos dados para os parâmetros de rede teóricos calculados e experimentais. Nenhuma discrepância para os ângulos entre a interação dos íons foi obtida, denotando uma boa qualidade da parametrização.

Também avaliamos o comprimento da ligação entre as interações do íon oxigênio para toda a família dos materiais. Para o LiBaPO_4 , as diferenças entre os dados experimentais e os calculados para o comprimento das ligações foram inferiores a 0,5%, com exceção aos comprimentos das ligações entre as interações $\text{Li}-\text{O}_3$ que apresentaram um pequeno aumento em torno de 0,15%. Para as interações envolvendo

os comprimentos de ligação entre P –O1 e P –O3, uma maior diferença no comprimento da ligação foi observada (0,2 Å).

Para a estrutura do LiSrPO_4 , os parâmetros de rede experimentais e os simulados apresentaram diferir em menos de 1%. As diferenças percentuais entre os resultados experimentais e os calculados para o comprimento da ligação envolvendo as interações entre os íons na rede foram menores que 0,1%. Estes resultados apresentaram uma pequena diferença com exceção para os comprimentos de ligação em torno dos íons fósforos e oxigênio, tais como os que ocorrem para P –O2 e P –O3, que apresentaram uma maior diferença no comprimento de sua ligação (0,1 Å).

No caso do LiCaPO_4 , foi demonstrada uma pequena diferença percentual entre os dados experimentais e os comprimentos de ligação calculados como sendo menores que 1%, com uma exceção para os valores dos comprimentos de ligação entre P –O1, que apresentaram uma menor diferença percentual em torno de 0,1%. Já para os comprimentos de ligação envolvendo as interações entre P –O, Li –O e Ca –O estes apresentaram pequenos desvios médios que foram inferiores a 0,002 Å, 0,013 Å e 0,006 Å, respectivamente.

De posse destes resultados, conclui-se que a parametrização obtida para as estruturas dos ortofosfatos de lítio apresentaram excelentes resultados, o que nos conduziu para as etapas seguintes de forma satisfatória.

No estudo da dopagem da estrutura do LiBPO_4 ($B = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) com íons divalentes RE^{2+} (Eu^{2+}) e trivalentes RE^{3+} ($\text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ e La^{3+}), os nossos resultados mostraram que todos os dopantes tendem a ser incorporados nos sítios dos cátions divalentes, tais como, os sítios de Ba^{2+} , Sr^{2+} e Ca^{2+} do que nos sítios de Li^+ e P^{5+} , uma vez que a energia de solução necessária nos sítios dos cátions divalentes foram menores, portanto, esses sítios tornaram-se energeticamente mais favoráveis. Deste modo, foi observado que os defeitos mais prováveis que conduziram melhor os efeitos dos processos de dopagens para os íons terras –raras, foram os mecanismos de defeitos representado por vacâncias de lítio (V'_{Li}) e anti –sítios (Li'_B ; $B = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$) presentes nos sítios dos cátions divalentes de cada matriz, como sendo os mecanismos de defeitos mais prováveis de ocorrer.

Também foi possível verificar através do modelo soma da valência de ligação a tendência na variação dos comprimentos de ligação para as interações e os estados de valência entre os íons terras raras $\text{RE}^{3+}\text{--O}^{2-}$, no sentido de auxiliar a determinação do ordenamento estrutural dos sítios que compõe a estrutura do LiCaPO_4 . Neste caso, os

resultados para o cálculo do BVS para a estrutura do LiCaPO_4 demonstraram que as interações entre os íons terras raras $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ quando comparados com os comprimentos de ligação envolvendo o estado de valência dos íons no sítios de Ca^{2+} foi consistente com os valores das valências ($\sim +3$) para os íons terras raras trivalentes quando comparados com a literatura.

Também foi realizado um estudo inédito do processo de redução da valência $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ aplicando três ambientes como agente redutor para a família do LiBPO_4 ($\text{B} = \text{Ba}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ca}$). Assim, os processos de redução do Eu foram explicados através de diferentes mecanismos de defeitos que foram propostos e baseados em modelos de compensação de cargas. A redução do Eu envolvendo o agente redutor $\text{H}_2(\text{g})$ foi energeticamente mais favorável. Por outro lado, os nossos cálculos, também demonstraram que os mecanismos de defeitos envolvendo a atmosfera aberta e sob o agente redutor $\text{CO}(\text{g})$ não foram eficientes.

Portanto, todos os resultados reportados neste trabalho, tornam-se fatores essenciais, auxiliando de forma direta futuras análises envolvendo não só medidas experimentais como também resultados teóricos sobre estudos envolvendo processos e dispositivos de luminescência aplicados em diversos compostos.

5.2 Propostas para futuros trabalhos

No desenvolvimento desta tese, muitos pontos ainda não foram abordados. Para uma melhor compreensão sobre os fenômenos e propriedades físicas dos materiais, novos estudos serão futuramente explorados por nosso grupo de pesquisa através da simulação computacional, tais como:

- (i) Estudos de simulação computacional envolvendo a influência da morfologia e propriedades de superfície das partículas sobre as propriedades estruturais e ópticas para compostos formados por ortofosfatos;
- (ii) Cálculos dos níveis de energia para a família dos ortofosfatos de lítio;
- (iii) Estudo através de mecanismos de defeitos sobre a influência do excesso/deficiência de íons Li^+ quando aplicado em dispositivos ópticos que estão presentes em matrizes de fósforos;
- (iv) Estudar a influência dos processos da co-dopagem como também os processos envolvendo diferentes níveis de concentrações de íons terras raras em matrizes de compostos fósforos;
- (v) Estudo da dopagem e redução do Eu ($\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$) em outras matrizes formadas por compostos de ortofosfatos;

Referências bibliográficas

- [1] Y. Chen, J. Wang, M. Zhang, Q. Zeng, *RSC Adv.* 7 (2017) 21221–21225.
- [2] L. Wang, J. Cui, Q. Shi, Y. Tian, C. Cui, M. Ren, P. Huang, *J. Alloys Compd.* 764 (2018) 1003–1007.
- [3] A.O. Chauhan, A.B. Gawande, S.K. Omanwar, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 26 (2016) 1023–1027.
- [4] C. Wan, J. Meng, F. Zhang, X. Deng, C. Yang, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1493–1495.
- [5] S.-C. Kim, J. Kim, H.E. Lee, B.J. Kang, F. Rotermond, S.-J. Kim, *Solid State Sci.* 83 (2018) 76–81.
- [6] Y. Cao, N. Liu, J. Tian, X. Zhang, *Polyhedron* 107 (2016) 78–82.
- [7] 3+ Phosphor, C.B. Palan, N.S. Bajaj, D.K. Koul, S.K. Omanwar, *Int. J. Lumin. Appl.* 5 (2015) 2277–6362.
- [8] S.-C. Kim, J. Kim, H.E. Lee, B.J. Kang, F. Rotermond, S.-J. Kim, *Solid State Sci.* 83 (2018) 76–81.
- [9] X. Zhang, F. Moa, L. Zhou, M. Gong, *J. Alloys Compd.* 575 (2013) 314–318.
- [10] Z.W. Zhang, J.W. Hou, J. Li, X.Y. Wang, X.Y. Zhu, H.X. Qi, R.J. Lv, D.J. Wang, *J. Alloys Compd.* 682 (2016) 557–564.
- [11] D. Tu, Y. Liang, R. Liu, Z. Cheng, F. Yang, W. Yang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5596–5599.
- [12] C.B. Palan, K.A. Koparkar, N.S. Bajaj, A. Soni, S.K. Omanwar, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 703.
- [13] C.B. Palan, S.K. Omanwar, *J. Lumin.* 178 (2016) 340–346.
- [14] V.S. Hingwe, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, *Optik (Stuttg.)* 130 (2017) 149–153.
- [15] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2179–2182.
- [16] S. V. Eliseeva, J.C.G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 189–227.
- [17] Z.P. Ci, M.D. Que, Y.R. Shi, G. Zhu, Y.H. Wang, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 2195–2199.
- [18] Y. Wang, Z. Lian, X. Su, Z. Yang, S. Pan, Q. Yan, F. Zhang, *New J. Chem.* 39 (2015) 4328–4333.
- [19] S. Zhang, D. Wei, R. Zhu, Y. Huang, H.J. Seo, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3697–3702.
- [20] W. Di, X. Wang, B. Chen, H. Lai, X. Zhao, *Opt. Mater. (Amst.)* 27 (2005) 1386–1390.

- [21] Y.Z. Li, Y.H. Wang, Z.F. Wang, Z.Y. Zhang, J. Lumin. 130 (2010) 1225–1229.
- [22] Y.A. Barykina, N.I. Medvedeva, V.G. Zubkov, D.G. Kellerman, J. Alloys Compd. 709 (2017) 1–7.
- [23] H.J. Song, C.W. Lee, S.W. Hwang, I.S. Cho, RSC Adv. 6 (2016) 61378–61385.
- [24] P.A.M. Nascimento, A.J.S. Silva, A.B. Andrade, R.S. Silva, M.V. do. S. Rezende, J. Phys. Chem. Solids 113 (2018) 26–30.
- [25] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 26 (1970) 1046–1048.
- [26] K.S. Kadian, Indian J. Anim. Sci. 84 (2014) 91–95.
- [27] G. Han, Q. Liu, Y. Wang, X. Su, Z. Yang, S. Pan, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 19123–19129.
- [28] D. Wisniewski, A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, J.M. Farmer, L.A. Boatner, J. Alloys Compd. 380 (2004) 191–195.
- [29] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 173–201.
- [30] R.Y. Yang, Y.M. Peng, H.L. Lai, Y.K. Su, S.J. Chang, Ceram. Int. 43 (2017) S682–S687.
- [31] C. Wan, J. Meng, F. Zhang, X. Deng, C. Yang, Solid State Commun. 150 (2010) 1493–1495.
- [32] C. Xu, Y. Li, Y. Huang, Y.M. Yu, H.J. Seo, J. Mater. Chem. 22 (2012) 5419.
- [33] H. Zhang, H. Zhang, W. Liu, Y. Liu, B. Lei, J. Deng, J. Zhang, S. Yan, H. Kuang, J. Zang, Ceram. Int. 42 (2016) 16659–16665.
- [34] J. Wu, S. Shi, X. Wang, J. Li, R. Zong, W. Chen, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 2786–2792.
- [35] Y. Wu, Q. Li, S. Jones, C. Dun, S. Hu, M. Zhuravleva, A.C. Lindsey, L. Stand, M. Loyd, M. Koschan, J. Auxier, H.L. Hall, C.L. Melcher, Phys. Rev. Appl. 8 (2017).
- [36] S. Lee, S.S. Park, Chem. Mater. 24 (2012) 3550–3557.
- [37] R. Zhou, L. Lin, C. Liu, P. Dorenbos, Y. Tao, Y. Huang, H. Liang, Dalt. Trans. 47 (2018) 306–313.
- [38] M.H. Weng, R.Y. Yang, Y.M. Peng, J.L. Chen, Ceram. Int. 38 (2012) 1319–1323.
- [39] Y.A. Barykina, N.I. Medvedeva, V.G. Zubkov, D.G. Kellerman, J. Alloys Compd. 709 (2017) 1–7.
- [40] D. Kulig (Wróbel), W. Gieszczyk, P. Bilski, B. Marczevska, M. Kłosowski, Radiat. Meas. 85 (2016) 88–92.
- [41] Z. Liang, F. Mo, X. Zhang, L. Zhou, peican Chen, C. Xu, Ceram. Int. 40 (2014) 7501–7506.
- [42] A. Whiteside, C.A.J. Fisher, S.C. Parker, M. Saiful Islam, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 21788–21794.

- [43] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1110–1138.
- [44] R. Tripathi, S.M. Wood, M.S. Islam, L.F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2257.
- [45] R.A. Susantyoko, T.S. Alkindi, A.B. Kanagaraj, B. An, H. Alshibli, D. Choi, S. AlDahmani, H. Fadaq, S. Almheiri, *RSC Adv.* 8 (2018) 16566–16573.
- [46] D. Anseán, M. González, V.M. García, J.C. Viera, J.C. Antón, C. Blanco, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 51 (2015).
- [47] K.-Y. Park, I. Park, H. Kim, G. Yoon, H. Gwon, Y. Cho, Y.S. Yun, J.-J. Kim, S. Lee, D. Ahn, Y. Kim, H. Kim, I. Hwang, W.-S. Yoon, K. Kang, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2902–2915.
- [48] C. Tealdi, J. Heath, M.S. Islam, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 6998–7004.
- [49] C. Eames, J.M. Clark, G. Rousse, J.M. Tarascon, M.S. Islam, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3672–3678.
- [50] S.D. More, M.N. Meshram, S.P. Wankhede, P.L. Muthal, S.M. Dhopte, S.V. Moharil, *Phys. B Condens. Matter* 406 (2011) 1178–1181.
- [51] R.Y. Yang, Y.M. Peng, Y.K. Su, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 2910–2914.
- [52] J. Wang, J.K. Tang, Q. Su, Y. Chen, J. Wang, C.M. Liu, J.K. Tang, X.J. Kuang, M.M. Wu, Q. Su, *Opt. Express* 21 (2013) 3161–3169.
- [53] P.-L. Li, S.-Q. Guo, Z.-J. Wang, Z.-P. Yang, Q.-L. Guo, *Rengong Jingti Xuebao/Journal Synth. Cryst.* 39 (2010).
- [54] J. Sun, X. Zhang, Z. Xia, H. Du, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 013101.
- [55] H.-L. Lai, M.-H. Weng, R.-Y. Yang, S.-J. Chang, *Materials (Basel)*. 9 (2016).
- [56] H.-L. Lai, R.-Y. Yang, S.-J. Chang, *Ceram. Int.* 43 (2017).
- [57] G. Ju, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, *J. Mater. Res.* 29 (2014) 519–526.
- [58] P. Dorenbos, L. Pierron, L. Dinca, C.W.E. van Eijk, A. Kahn-Harari, B. Viana, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 511–520.
- [59] C.B. Palan, S.K. Omanwar, *J. Lumin.* 178 (2016) 340–346.
- [60] X. Du, B. Yu, P. Pei, H. Ding, B. Yu, Y. Zhu, *J. Mater. Chem. B* 6 (2018) 499–509.
- [61] Z.C. Wu, J.X. Shi, M.L. Gong, J. Wang, Q. Su, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 415–418.
- [62] W.-S. Song, J.-H. Kim, J.-H. Lee, H.-S. Lee, H.S. Jang, H. Yang, *Mater. Lett.* 92 (2013) 325–329.
- [63] S. Yeşilay Kaya, E. Karacaoglu, B. Karasu, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3701–3706.
- [64] R.Y. Yang, H.L. Lai, *J. Lumin.* 145 (2014) 49–54.
- [65] R.Y. Yang, K.T. Chen, *Mater. Res. Bull.* 55 (2014) 246–253.
- [66] S.P. Puppallwar, S.J. Dhoble, *Luminescence* 30 (2015) 745–750.
- [67] V.S. Hingwe, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 130 (2017) 149–153.

- [68] R.-Y. Yang, Y.-M. Peng, Y.-K. Su, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 2910–2914.
- [69] C. Wan, J. Meng, F. Zhang, X. Deng, C. Yang, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1493–1495.
- [70] J.-C. Zhang, Y.-Z. Long, H.-D. Zhang, B. Sun, W.-P. Han, X.-Y. Sun, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 312–318.
- [71] Y. Zhang, X. Li, K. Li, H. Lian, M. Shang, J. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 2715–2725.
- [72] W.B. Dai, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3951–3959.
- [73] C. Zhao, Z. Xia, M. Li, *RSC Adv.* 4 (2014) 33114–33119.
- [74] M.S. Waite, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1122.
- [75] G. Blasse, A. Bril, J. De Vries, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 568–570.
- [76] M. Wang, W. Lin, N. Liu, Y. Ye, *J. Lumin.* 194 (2018) 682–685.
- [77] Z. Wu, J. Liu, Q. Guo, M. Gong, *Chem. Lett.* 37 (2008) 190–191.
- [78] D.N. Game, C.B. Palan, N.B. Ingale, S.K. Omanwar, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 8777–8783.
- [79] J. Liu, Z. Wu, M. Gong, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 93 (2008) 583–587.
- [80] L. Wang, J. Cui, Q. Shi, Y. Tian, C. Cui, M. Ren, P. Huang, *J. Alloys Compd.* 764 (2018) 1003–1007.
- [81] J.K. Han, M.E. Hannah, A. Piquette, J.B. Talbot, K.C. Mishra, J. McKittrick, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (2012) R37–R40.
- [82] S. Zhang, X. Wu, Y. Huang, H.J. Seo, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 734–740.
- [83] B. Louati, K. Guidara, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 177 (2012) 838–843.
- [84] S.D. More, S.P. Wankhede, M. Kumar, G. Chourasiya, S.V. Moharil, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 196–198.
- [85] L. Elammari, B. Elouadi, G. Müller-Vogt, *Phase Transitions* 13 (1988) 29–32.
- [86] X. Solans, M.T. Calvet, M.L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, A. Bakkali, E. Bocanegra, J. Mata, M. Herraiz, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 316–324.
- [87] H. Schulz, U. Zucker, R. Frech, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 41 (1985) 21–26.
- [88] S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram, *Phase Transitions* 35 (1991) 75–98.
- [89] C.B. Pinheiro, M.A. Pimenta, G. Chapuis, N.L. Speziali, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 56 (2000) 607–617.
- [90] S. Zhang, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, H.J. Seo, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1216–1224.
- [91] S. Zhang, Y. Nakai, T. Tsuboi, Y. Huang, H.J. Seo, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1216–1224.
- [92] R.D.S. Santos, M.V.S. Dos Rezende, *Opt. Mater. (Amst).* 58 (2016) 136–141.
- [93] C.C. Lin, C.C. Shen, R.S. Liu, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 15358–15365.
- [94] C.C. Lin, Z.R. Xiao, G.-Y. Guo, T.-S. Chan, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010)

3020–3028.

- [95] R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27731–27738.
- [96] E. Thilo, *Naturwissenschaften* 29 (1941) 239–239.
- [97] W.L. Wanmaker, H.L. Spier, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 109.
- [98] P. Lightfoot, M.C. Pienkowski, P.G. Bruce, I. Abrahams, *J. Mater. Chem.* 1 (1991) 1061.
- [99] J. Liu, A.M. Kaczmarek, R. Van Deun, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7225–7238.
- [100] G. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1635–1652.
- [101] Q. Tan, J. Li, X. Zeng, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45 (2015) 749–776.
- [102] J. Liu, A.M. Kaczmarek, R. Van Deun, *Chem. Soc. Rev.* (2018).
- [103] I.U. of P. and A. Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*, 2005.
- [104] B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko, *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (2011) 2373.
- [105] P. Ram, A. Gören, S. Ferdov, M.M. Silva, R. Singhal, C.M. Costa, R.K. Sharma, S. Lanceros-Méndez, *New J. Chem.* 40 (2016) 6244–6252.
- [106] B. Gao, L. Zhang, D. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 4373–4385.
- [107] S.C. Santos, C. Yamagata, L.L. Campos, S.R.H. Mello-Castanho, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 791–796.
- [108] P. Mahata, S.K. Mondal, D.K. Singha, P. Majee, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 301–328.
- [109] Y. Li, M. Gecevicius, J. Qiu, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2090–2136.
- [110] A.M. Kaczmarek, K. Van Hecke, R. Van Deun, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2032–2059.
- [111] G. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1635–1652.
- [112] B. Wiendlocha, S. Kim, Y. Lee, B. He, G. Lehr, M.G. Kanatzidis, D.T. Morelli, J.P. Heremans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 9606–9616.
- [113] M. Ward, *Appl. Organomet. Chem.* 27 (2013) 436–436.
- [114] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443–3457.
- [115] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 23 (1996) 121–283.
- [116] J.J. Joos, D. Poelman, P.F. Smet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 19058–19078.
- [117] W.B. Dai, E.H. Song, J.L. Wang, Q.Y. Zhang, *CrystEngComm* 18 (2016) 2679–2689.
- [118] A. Kalaji, M. Mikami, A.K. Cheetham, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3966–3975.
- [119] N.C. George, A.J. Pell, G. Dantelle, K. Page, A. Llobet, M. Balasubramanian, G. Pintacuda, B.F. Chmelka, R. Seshadri, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3979–3995.
- [120] L. Li, Y. Pan, W. Wang, Y. Zhu, W. Zhang, H. Xu, L. Zhou, X. Liu, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 496–503.

- [121] A. Byström, K.-A. Wilhelmi, A. Nesland, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 1003–1010.
- [122] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 795–799.
- [123] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 542–553.
- [124] G. Donnay, J. Donnay, *Acta Crystallogr. Sect. B* b29 (1973) 1417.
- [125] I.D. Brown, K.K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 32 (1976) 1957–1959.
- [126] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* 41 (1985) 244–247.
- [127] N.E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* 47 (1991) 192–197.
- [128] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 60 (2004) 174–178.
- [129] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 62 (2006) 745–753.
- [130] D. Yu, D. Xue, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 62 (2006) 702–709.
- [131] Y. Sato, H. Kato, M. Kobayashi, T. Masaki, D.-H. Yoon, M. Kakihana, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 7756–7759.
- [132] K.A. Denault, J. Brgoch, M.W. Gaultois, A. Mikhailovsky, R. Petry, H. Winkler, S.P. Denbaars, R. Seshadri, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2275–2282.
- [133] L. Wu, Y. Bai, L. Wu, H. Yi, X. Zhang, L. Zhang, Y. Kong, Y. Zhang, J. Xu, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 13094–13105.
- [134] T. Seto, M.G. Brik, *RSC Adv.* 7 (2017) 40152–40157.
- [135] T. Seto, T. Izawa, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) R83–R88.
- [136] Y. Zhang, X. Li, K. Li, H. Lian, M. Shang, J. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 2715–2725.
- [137] O.M. Karakulina, N.R. Khasanova, O.A. Drozhzhin, A.A. Tsirlin, J. Hadermann, E. V. Antipov, A.M. Abakumov, *Chem. Mater.* 28 (2016) 7578–7581.
- [138] V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7044–7111.
- [139] C.N. Cavasotto, D. Palomba, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13576–13594.
- [140] Y. Hu, D. Stumpfe, J. Bajorath, *J. Med. Chem.* (2016).
- [141] C.A.J. Fisher, N. Kuganathan, M.S. Islam, *J. Mater. Chem. A* (2013).
- [142] S.J. Stokes, M.S. Islam, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6258.
- [143] A. Kordatos, N. Kuganathan, N. Kelaidis, P. Iyngaran, A. Chroneos, *Sci. Rep.* 8 (2018) 6754.
- [144] R. Zhou, L. Lin, C. Liu, P. Dorenbos, Y. Tao, Y. Huang, H. Liang, *Dalt. Trans.* (2018).
- [145] A.M. Sousa, W.S. Coutinho, A.F. Lima, M. V. Lalic, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 074703.
- [146] B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara, N. Shibata, *Nat. Commun.* 7 (2016) 11079.

- [147] A. Giri, J.L. Braun, J.A. Tomko, P.E. Hopkins, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 233112.
- [148] C. Santos, A.F. Lima, M.V. Lalic, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 756–764.
- [149] W. Jang, J. Yun, T. Lee, Y. Lee, A. Soon, *J. Phys. Chem. C* (2018).
- [150] T.M. Oliveira, C. Santos, A.F. Lima, M. V. Lalic, *J. Alloys Compd.* (2017).
- [151] B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, C.R. Stanek, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 17 (2013) 249–256.
- [152] C.R.A. Catlow, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 353 (1977) 533–561.
- [153] C.R.A. Catlow, C.M. Freeman, R.L. Royle, *Phys. B+C* 131 (1985) 1–12.
- [154] M. Born, J.E. Mayer, *Zeitschrift für Phys.* 75 (1932) 1–18.
- [155] R.A. Jackson, M.E.G. Valerio, M.A. Couto dos Santos, J.B. Amaral, *Dalt. Trans.* (2004) 3098.
- [156] B.F. dos Santos, M. V. dos Santos Rezende, P.J.R. Montes, R.M. Araujo, M.A.C. dos Santos, M.E.G. Valerio, *J. Lumin.* 132 (2012) 1015–1020.
- [157] A.P. Patel, M.R. Levy, R.W. Grimes, R.M. Gaume, R.S. Feigelson, K.J. McClellan, C.R. Stanek, *Appl. Phys. Lett.* (2008).
- [158] M.S. Islam, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* (2010).
- [159] C. Zhang, X. Zhang, Y. Sun, S. Liu, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 054104.
- [160] A.M. Sousa, A.F. Lima, M.V. dos S. Rezende, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 312–319.
- [161] M. Peng, Z. Pei, G. Hong, Q. Su, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1202–1205.
- [162] M.V.D.S. Rezende, P.J.R. Montes, A.B. Andrade, Z.S. Macedo, M.E.G. Valerio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17646–17654.
- [163] S. Lee, S.S. Park, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3550–3557.
- [164] C. Tealdi, J. Heath, M.S. Islam, *J. Mater. Chem. A* (2016).
- [165] C. Eames, J.M. Clark, G. Rousse, J.-M. Tarascon, M.S. Islam, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3672–3678.
- [166] H. Wang, N. Zhao, C. Shi, C. He, J. Li, E. Liu, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 17165–17174.
- [167] M.A. Gomes, J.C. Carvalho, A.B. Andrade, M. V. Rezende, Z.S. Macedo, M.E.G. Valerio, *Opt. Mater. (Amst.)* 75 (2018) 122–126.
- [168] A. Whiteside, C.A.J. Fisher, S.C. Parker, M. Saiful Islam, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21788–21794.
- [169] S.M. de Freitas, M. V. Marcos, *J. Phys. Chem. Solids* (2018).
- [170] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2004.
- [171] J.D. Jackson, *Am. J. Phys.* (1999).
- [172] C.R.A. Catlow, in: *Comput. Model. Inorg. Crystallogr.*, Elsevier, 1997, pp. 1–22.
- [173] P.P. Ewald, *Ann. Phys.* 369 (1921) 253–287.
- [174] R.A. Buckingham, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 168 (1938) 264–283.

- [175] R.D.S. Santos, M.V. dos S. Rezende, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014 (2014) 1–8.
- [176] A. Whiteside, C.A.J. Fisher, S.C. Parker, M. Saiful Islam, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 21788–21794.
- [177] F. London, *Zeitschrift für Phys.* 63 (1930) 245–279.
- [178] T.. Brown, H.. LeMay, B.. Burtesn, C.J. Murphy, *Química La Ciencia Central*, 2014.
- [179] G. V. Lewis, C.R.A. Catlow, *J. Phys. C Solid State Phys.* 18 (1985) 1149–1161.
- [180] B.G. Dick, a. W. Overhauser, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90–103.
- [181] A.M. Sousa, A.F. Lima, M.V. do. S. Rezende, *J. Alloys Compd.* (2016).
- [182] P. Paufler, *Cryst. Res. Technol.* 18 (1983) 1432–1432.
- [183] C.R.A. Catlow, R.G. Bell, J.D. Gale, *Computer Simulation of Solids*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1982.
- [184] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 2011.
- [185] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 2010.
- [186] J. Patterson, B. Bailey, *Solid-State Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.
- [187] K. Binnemans, Y. Pontikes, P.T. Jones, T. Van, B. Blanpain, T. Van Gerven, B. Blanpain, 3rd Int. Slag Valor. Symp. (2013).
- [188] A. Schmid, G.M. Rupp, J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 12016–12026.
- [189] N. Palina, A. Annadi, T.C. Asmara, C. Diao, X. Yu, M.B.H. Breese, T. Venkatesan, A. Ariando, A. Rusydi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 13844–13851.
- [190] F.A. Kröger, H.J. Vink, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 250–252.
- [191] E. Mosconi, D. Meggiolaro, H.J. Snaith, S.D. Stranks, F. De Angelis, *Energy Environ. Sci.* (2016).
- [192] J. Kim, S.H. Lee, J.H. Lee, K.H. Hong, *J. Phys. Chem. Lett.* (2014).
- [193] S. Agarwal, X. Zhu, E.J.M. Hensen, B.L. Mojet, L. Lefferts, *J. Phys. Chem. C* (2015).
- [194] M.V.D.S. Rezende, C. Arrouvel, S.C. Parker, J.F.Q. Rey, M.E.G. Valerio, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 1052–1059.
- [195] N.F. Mott, M.J. Littleton, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 485.
- [196] S.P. Puppalar, S.J. Dhoble, *Luminescence* 30 (2015) 745–750.
- [197] J.D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 629–637.
- [198] M.E. Kilic, S. Alaei, *Curr. Appl. Phys.* 18 (2018) 1352–1358.
- [199] S. Seo, T. Yang, J. Shin, D. Jo, X. Zou, S.B. Hong, *Angew. Chemie Int. Ed.* 57 (2018) 3727–3732.
- [200] M.V. do. S. Rezende, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, *Opt. Mater. (Amst.)* (2018).
- [201] N. Kuganathan, P. Iyngaran, A. Chroneos, *Sci. Rep.* 8 (2018) 5832.

- [202] Z.-Y. Ong, B. Qiu, S. Xu, X. Ruan, E. Pop, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 115107.
- [203] J.E. Jones, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 106 (1924) 441–462.
- [204] C.L. Freeman, J.A. Dawson, H.-R. Chen, J.H. Harding, L.-B. Ben, D.C. Sinclair, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4861.
- [205] M.S. Islam, D.J. Driscoll, C.A.J. Fisher, P.R. Slater, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5085–5092.
- [206] R.M. Araujo, K. Lengyel, R.A. Jackson, L. Kovács, M.E.G. Valerio, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 046211.
- [207] L. Liu, W.A. Bassett, *J. Geophys. Res.* 77 (1972) 4934–4937.
- [208] W.I.F. David, M.O. Jones, D.H. Gregory, C.M. Jewell, S.R. Johnson, A. Walton, P.P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1594–1601.
- [209] M.C. Verbraeken, E. Suard, J.T.S. Irvine, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2766.
- [210] H.C.J. de Decker, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas* 60 (2010) 413–427.
- [211] H.A. Eick, N.C. Baenziger, L. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5147–5149.
- [212] V. Katari, S.N. Achary, S.K. Deshpande, P.D. Babu, A.K. Sinha, H.G. Salunke, N. Gupta, A.K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 17900–17913.
- [213] H. Bommer, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* 241 (1939) 273–280.
- [214] N. Hirotsaki, S. Ogata, C. Kocer, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 31–34.
- [215] D.J.M. Bevan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 49–59.
- [216] H. Müller-Buschbaum, H.G. V. Schnering, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* 340 (1965) 232–245.
- [217] H. Bommer, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie* 241 (1939) 273–280.
- [218] E.N. Maslen, V.A. Streltsov, N. Ishizawa, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 52 (1996) 414–422.
- [219] Z.K. Heiba, L. Arda, Y.S. Hascicek, *J. Appl. Crystallogr.* 38 (2005) 306–310.
- [220] M. Gasgnier, G. Schiffmacher, P. Caro, L. Eyring, *J. Less Common Met.* 116 (1986) 31–42.
- [221] M.V. dos S. Rezende, J.B. Amaral, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, *Opt. Mater. (Amst.)* 48 (2015) 105–109.
- [222] M.V.S. Rezende, R.M. Araújo, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, *Opt. Mater. (Amst.)* 32 (2010) 1341–1344.
- [223] B.F. dos Santos, M. V. dos Santos Rezende, P.J.R. Montes, R.M. Araujo, M.A.C. dos Santos, M.E.G. Valerio, *J. Lumin.* 132 (2012) 1015–1020.
- [224] M.V. do. S. Rezende, P.J. Montes, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, *Opt. Mater. (Amst.)* 34 (2012) 1434–1439.
- [225] C.C. Lin, Y.S. Tang, S.F. Hu, R.S. Liu, *J. Lumin.* 129 (2009) 1682–1684.
- [226] L. Pierron, A. Kahn-Harari, B. Viana, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *J. Phys. Chem.*

- Solids 64 (2003) 1743–1747.
- [227] X. Yang, Y. Liu, H. Qiao, Y. Zhao, L. Wang, J. Li, K. Wang, Z. Wei, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 4814–4817.
 - [228] A. Layek, B. Yildirim, V. Ghodsi, L.N. Hutfluss, M. Hegde, T. Wang, P. V. Radovanovic, Chem. Mater. 27 (2015) 6030–6037.
 - [229] L. Chen, Z. Hui Zhang, C. Tong, D. Fu Cheng, Z. Liang Huang, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. (2012).
 - [230] P. Dorenbos, L. Pierron, L. Dinca, C.W.E. Van Eijk, A. Kahn-Harari, B. Viana, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 511–520.
 - [231] G. LI, T. LONG, Y. SONG, G. GAO, J. XU, B. AN, S. GAN, G. HONG, J. Rare Earths 28 (2010) 22–25.
 - [232] J. Wang, J.K. Tang, Q. Su, Y. Chen, J. Wang, C.M. Liu, J.K. Tang, X.J. Kuang, M.M. Wu, Q. Su, Opt. Express (2013).
 - [233] M. Zhang, N. Garcia-Araez, A.L. Hector, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 14483–14517.
 - [234] S. Zhang, D. Wei, R. Zhu, Y. Huang, H.J. Seo, Ceram. Int. 37 (2011) 3697–3702.
 - [235] P.J.R. Montes, V.C. Teixeira, D.A.B. Barbosa, C.W.A. Paschoal, M.V. dos S. Rezende, J. Alloys Compd. 708 (2017) 79–83.
 - [236] S. Zhang, R. Pang, D. Li, J. Fu, Y. Jia, H. Li, W. Sun, L. Jiang, C. Li, Dalt. Trans. 44 (2015) 17916–17919.
 - [237] M.V. dos S. Rezende, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1903–1908.
 - [238] S.H. Han, Y.J. Kim, Opt. Mater. (Amst). 28 (2006) 626–630.
 - [239] P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, J. Lumin. 130 (2010) 1525–1530.
 - [240] M. Peng, G. Hong, J. Lumin. 127 (2007) 735–740.
 - [241] M.V. dos S. Rezende, A.B. Andrade, M.E.G. Valerio, P.J.R. Montes, J. Appl. Phys. 115 (2014) 103510.
 - [242] P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, M.V. do. S. Rezende, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena 189 (2013) 39–44.
 - [243] Z. Xia, J. Zhuang, L. Liao, Inorg. Chem. 51 (2012) 7202–7209.